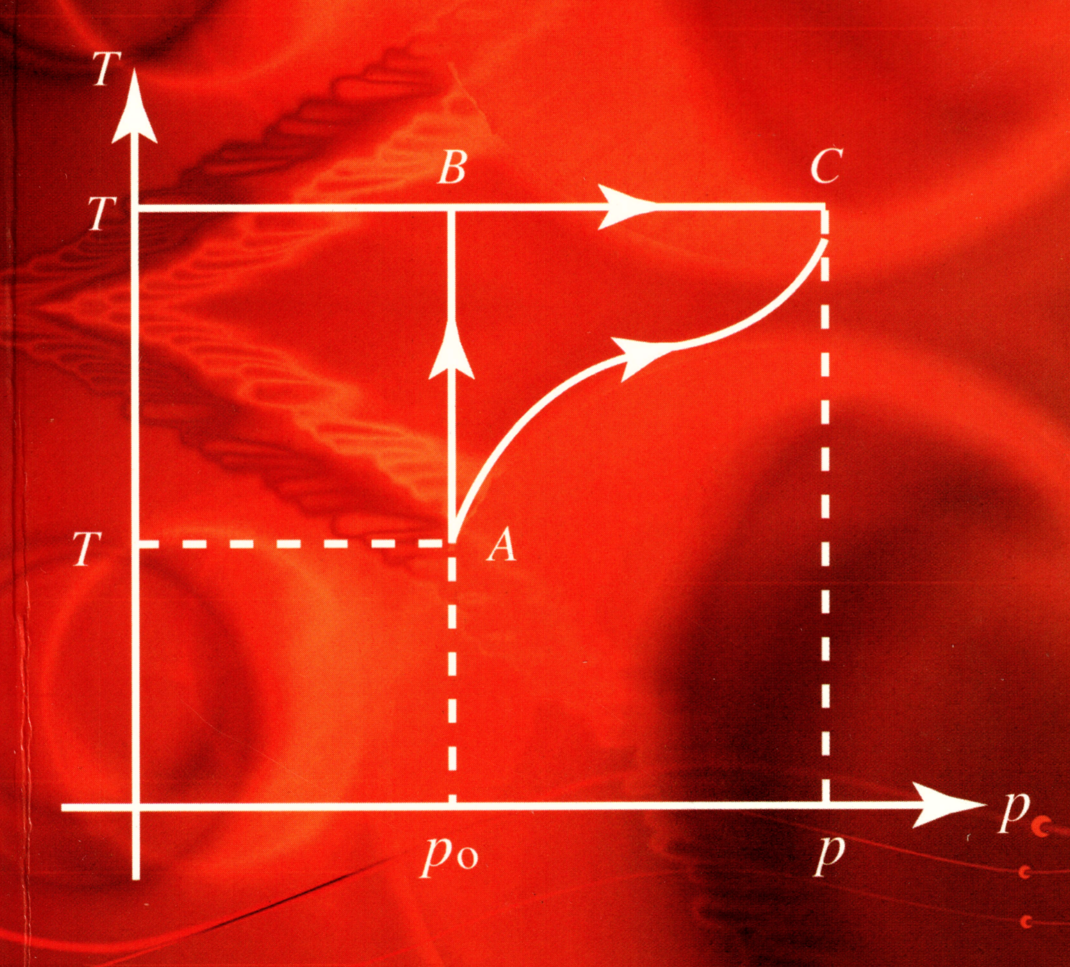
INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA CLÁSICA



Leopoldo García-Colín Scherer

trillas

Acerca de la obra

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA CLÁSICA

Leopoldo García-Colín Scherer

El interés del autor por ofrecer un libro de texto a nivel universitario actualizado en materia de termodinámica, ha dado lugar a la tercera edición de la presente obra, la cual contiene numerosas modificaciones y novedades.

Una de las principales ventajas que ofrece este volumen es la de ser un libro de termodinámica clásica o fenomenológica preparado originalmente para lectores de habla hispana.

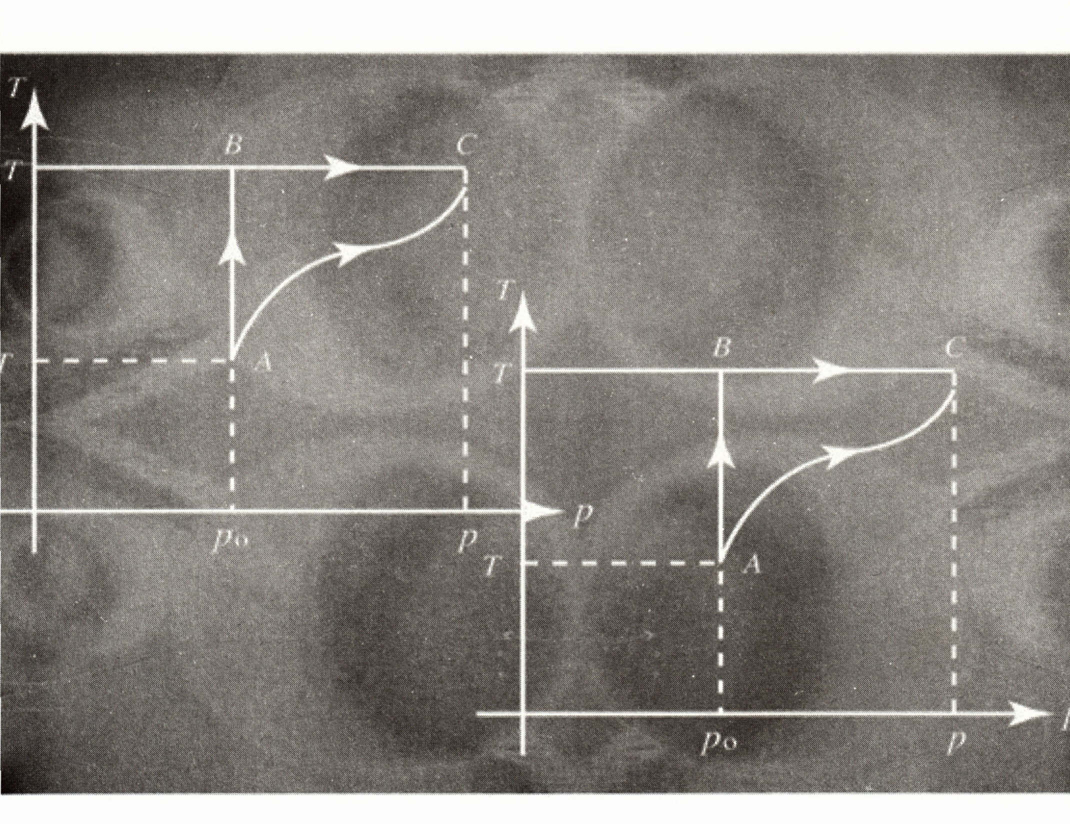
El autor de la obra supone que el estudiante está familiarizado con los temas que se llevan en los cursos de física y matemáticas, en los cuales se estudian materias como calor, ondas, electricidad y magnetismo, así como cálculo diferencial e integral.

En la tercera edición de Introducción a la termodinámica clásica se ha conservado, en su mayoría, el contenido de los primeros seis capítulos, aunque se han introducido temas y conceptos nuevos, como el de restricción. El capítulo siete se enriqueció con una sección acerca del concepto de entropía como medida del "grado de restricción" impuesto a un sistema dado. Esto permite, en el capítulo nueve, ofrecer una conceptualización general del potencial termodinámico. Con excepción de los capítulos dedicados a gases imperfectos y sistemas magnéticos, los demás han sido totalmente reescritos y actualizados, en especial el de transiciones de fase. Además, se han agregado tres capítulos nuevos sobre sistemas abiertos, estabilidad en sistemas termodinámicos y aplicaciones a sistemas químicos.

A mi maravilloso cuarteto:
Judith,
Gabriela,
Adriana
y Óscar

Dr. Leopoldo García-Colín Scherer

Profesor distinguido de la
Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa
y Miembro del Colegio Nacional



INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA CLÁSICA

Leopoldo García-Colín Scherer



México, Argentina, España
Colombia, Puerto Rico, Venezuela ®

Catalogación en la fuente

García-Colín Scherer, Leopoldo
Introducción a la termodinámica clásica. -- 4a ed. --
México : Trillas, 1990 (reimp. 2019).
335 p. ; 23 cm.
Incluye índices
ISBN 978-968-24-3881-3

1. Termodinámica. I. t.

D- 536.7'G532i LC- QC311'G3.5 239

División Administrativa,
Av. Río Churubusco 385,
Col. Gral. Pedro María Anaya,
C. P. 03340, México, Ciudad de México
Tel. 56884233, FAX 56041364
churubusco@trillas.mx

División Logística,
Calzada de la Viga 1132,
C. P. 09439, México, Ciudad de México
Tel. 56330995, FAX 56330870
laviga@trillas.mx

Tienda en línea
www.etrillas.mx

Miembro de la Cámara Nacional de
la Industria Editorial Mexicana
Reg. núm. 158

Primera edición ES
Segunda edición ER (ISBN 968-24-0158-5)
(EM, XS)
Tercera edición XM (ISBN 968-24-1879-8)
Cuarta edición OS
ISBN 978-968-24-3881-3
(OA, OX, SR, SA, SX, TR)

Reimpresión, enero 2019*

Impreso en México
Printed in Mexico

Prólogo

Es difícil justificar la edición de un nuevo libro de Termodinámica en una época donde prolifera la elaboración de textos sobre esta materia. Sin embargo, la gran mayoría de ellos aparecen en otros idiomas, diferentes del castellano, y más aún, escritos para satisfacer necesidades de medios que difieren notablemente de las que prevalecen en países como México. Esta obra está, pues, dirigida a llenar un hueco en la enseñanza de la termodinámica clásica o fenomenológica a nivel de los años segundo y tercero de las carreras técnicas y científicas existentes en nuestros centros de enseñanza superior. Se supone que el lector está familiarizado con el material cubierto en los cursos convencionales de física y de matemáticas de los primeros años (o semestres) de dichas escuelas profesionales: mecánica, ondas, calor, electricidad y magnetismo y cálculos diferencial e integral. El material está dividido en dos secciones; la Primera consiste de una exposición lógica de los *Principios de la termodinámica clásica* y cubre esencialmente las tres leyes fundamentales y un capítulo dedicado a la tercera ley, que por lo general se trata hasta el final de un curso de esta naturaleza, lo cual en mi opinión es un error. La Segunda parte consiste de *Aplicaciones de la termodinámica* a sistemas simples como gases, plasma, radiación de cuerpo negro, sistemas magnéticos y transiciones de fase. Estos temas no forman de ninguna manera una lista exhaustiva. La selección anterior se hizo con el objeto de satisfacer las necesidades mínimas de un curso dirigido a estudiantes de escuelas de ciencias, de manera que el material pudiera cubrirse en un semestre. Así pues, aplicaciones importantes de la termodinámica a problemas de máquinas térmicas, sistemas químicos como soluciones débiles y fuertes, reacciones químicas, polímeros, etc., sistemas heterogéneos y otros, han sido omitidas. Sin embargo, el material actual puede adaptarse fácilmente a cursos enfocados hacia la ingeniería, tomando aplicaciones de la numerosa literatura existente en este campo.

Un aspecto fundamental para el aprendizaje de cualquier área de las ciencias físicas, radica en la solución de problemas. A este respecto, se han incluido a lo largo de la exposición, problemas que constituyen una extensión del material cubierto en el texto y otros que permiten al lector convencerse de haber comprendido las ideas básicas. Se ha evitado incluir ejercicios de aplicación directa y sustitución numérica, ya que existen una variedad de textos donde pueden encontrarse este tipo de problemas y sus soluciones. En particular conviene citar la excelente obra de R. Kubo, *Thermodynamics*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969.

La primera versión de este texto apareció en 1965 en notas mimeografiadas, como consecuencia de una fructífera labor de docencia y de investigación realizada en la malograda Escuela de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Autónoma de Puebla. Una segunda versión corregida apareció en 1968, después de impartir el curso por varios semestres en la Facultad de Ciencias de la UNAM y en la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN. La edición fue posible gracias a la generosa cooperación del Instituto Mexicano del Petróleo. A las entonces autoridades de la Escuela de Ciencias Físico-Matemáticas de la UAP, así como a todos mis colegas y estudiantes, que me prestaron su valiosa cooperación y constante estímulo para editar esta obra, expreso mi más profunda gratitud. Por último, deseo agradecer al Prof. Asdrúbal Flores, de la Universidad Veracruzana, su paciente colaboración y crítica revisión del manuscrito final, y a la señorita María Esther Hernández su inapreciable labor mecanográfica.

El autor

Prólogo a la 3a. edición

Han transcurrido doce años desde que apareció en el mercado la segunda edición de este texto. Durante este lapso el autor, a través de las múltiples ocasiones en que ha impartido el curso de termodinámica, se ha especializado en la materia, ha teorizado acerca de temas y conceptos referentes al material cubierto y, gracias a las críticas surgidas durante estos años, ha corregido muchos errores operativos y conceptuales. Más aún, como consecuencia de estas críticas surgió el *Problemario de termodinámica clásica,* escrito en colaboración con Luis Ponce R., y que ahora se encuentra en su segunda edición. También, contrario a lo que suele pensarse, muchas áreas de la materia han evolucionado hasta el grado de que numerosos temas contenidos en las primeras ediciones son obsoletos, por ejemplo, las transiciones de fase y otros fenómenos que ocurren en la cercanía de los puntos críticos. El problema de la termodinámica de sistemas abiertos ha adquirido una gran importancia debido al creciente interés por la bioquímica, la biofísica, la astrofísica y otras actividades altamente interdisciplinarias.

Deseo hacer notar que ha subsistido el empeño de muchos de mis colegas y estudiantes por contar con libros de texto a nivel universitario escritos en el idioma castellano y que estén actualizados, lo cual constituye un deseo muy válido en las condiciones en que se encuentran actualmente los sistemas educativo y financiero del país.

La presente edición no es, por consiguiente, una simple reescritura de las ediciones anteriores. El contenido de los primeros seis capítulos se ha conservado en su mayoría; sin embargo, se han introducido temas y conceptos novedosos, como el de restricción. El capítulo siete, que conserva la estructura tradicional, se enriqueció con una nueva sección sobre cómo el siempre sutil y debatido concepto de entropía puede interpretarse como una medida del "grado de restricción" impuesto a un sistema dado. Esto permite, en el capítulo nueve, ofrecer una conceptualización general del potencial termodinámico. Con excepción de los

capítulos dedicados a gases imperfectos y sistemas magnéticos, los demás han sido totalmente reescritos y actualizados, en especial el de transiciones de fase. Además, se han agregado tres capítulos nuevos sobre sistemas abiertos, estabilidad en sistemas termodinámicos y aplicaciones a sistemas químicos.

Durante la elaboración de esta nueva edición surgió la posibilidad de incorporar el material del *Problemario de termodinámica clásica* al nuevo texto y editar una obra unitaria. Después de analizar las ventajas y desventajas de tal proyecto y a fin de mantener un texto con una extensión razonable, decidí abandonar la idea. Por ello, con frecuencia el lector encontrará referencias a dicha obra, cuyo título se identifica, por cuestiones de fácil manejo, con las siglas PTC. Por tanto, es recomendable y casi necesario manejar los dos textos simultáneamente. Además, al final de la mayoría de los capítulos se han agregado nuevos problemas, no contenidos en el PTC.

Por último, contrario a lo que suele ocurrirle a un gran número de autores, la realización de esta nueva edición no implicó desvelos ni sacrificios por parte de nadie. La empresa Trillas, S. A., especialmente a través de su joven colaborador Carlos Trillas, me persuadió a rehacer el texto. Ellos comparten conmigo esta, idealmente loable, tarea tan menospreciada y subestimada en este país. A mis colegas y estudiantes que me brindaron su colaboración y apoyo les expreso mi más caluroso agradecimiento. Ellos saben quiénes son.

El autor

Índice de contenido

Sección II
Aplicaciones de la termodinámica

Sección I

Principios de termodinámica clásica

1

Generalidades

La llamada termodinámica clásica, tema de que trata este libro, tiene como objetivo estudiar las propiedades de la materia cuando son afectadas por un cambio de temperatura, en tanto que en estas observaciones no se tenga en cuenta la composición microscópica de la materia. Esto es, la termodinámica clásica es una ciencia fenomenológica, es decir, una ciencia basada en leyes generales inferidas del experimento, independiente de cualquier "modelo" microscópico de la materia. A partir de las leyes de la termodinámica es posible deducir relaciones entre las propiedades de las sustancias o, en general, entre cantidades limitadas de materia, así como las propiedades macroscópicas de una sustancia dada. Ahora bien, la termodinámica no se restringe a tratar las propiedades de la materia en sus tres estados de agregación: gas, líquido y sólido, sino que abarca sistemas tales como el sólido paramagnético, la membrana sujeta a tensión superficial, la radiación de un cuerpo negro, los metales superconductores, las plantas nucleares, los motores de propulsión a chorro y muchos otros sistemas de interés particular en diferentes ramas de la ingeniería, la química y la física misma. Algunos de estos sistemas se analizarán en el presente libro.

Sabemos, por otra parte, que la materia está compuesta de partículas de magnitud microscópica. Así pues, un mol de una sustancia pura contiene millones y millones de átomos, electrones, moléculas, etc., las cuales obedecen, a su vez, ciertas leyes fundamentales, a saber, las de la mecánica cuántica y, en casos especiales, a las leyes de Newton. De modo que, desde el punto de vista físico, cabría preguntar qué relación existe entre este aspecto atomista de la materia y el aspecto macroscópico concerniente a la termodinámica. O, en otras palabras, ¿cómo podríamos deducir las leyes de la termodinámica a partir de una descripción dinámica de la materia que, desde luego, es más fundamental? Este problema ha sido tratado en el campo llamado mecánica

estadística o termodinámica estadística y puede considerarse, hoy en día, que la respuesta es satisfactoria, o sea, es posible explicar las leyes de la termodinámica a partir de la dinámica molecular y atómica. ¿Por qué entonces es de interés esta ciencia si nuestro fin último es el de establecer leyes físicas del universo a partir de los principios más fundamentales de que disponemos? Las razones principales son las siguientes:

a) Aunque hiciésemos un análisis desde un punto de vista microscópico de un problema dado, una vez que se han obtenido ciertos resultados, los demás se obtienen usando los métodos de la termodinámica clásica.
b) En muchos problemas prácticos es más importante conocer las relaciones que existen entre propiedades de la materia, que entender claramente el origen de estas propiedades desde un punto de vista molecular. Esto ocurre con mucha frecuencia en la mayor parte de las ciencias aplicadas.
c) La elegancia formal que tiene la termodinámica, no la posee ninguna otra rama de las ciencias naturales. En su autobiografía, Einstein escribió: "Una teoría es más impresionante cuanto mayor sea la simplicidad de sus postulados, el número de cosas que relacione y la extensión de su campo de aplicación. De aquí la impresión tan profunda que me ha causado la termodinámica. Es la única teoría física de contenido universal de la cual estoy convencido que, por lo que respecta al campo de aplicación de sus conceptos básicos, nunca será destituida. Por sólo estas razones, es una parte muy importante en la educación de un físico."

No trataremos la termodinámica desde un punto de vista de rigor matemático, sino de rigor lógico. De aquí que sacrificaremos el empleo de argumentos matemáticos complicados para presentar los conceptos básicos en la forma más clara posible. Esperamos que este camino se apegue más a la realidad física, que al fin y al cabo es lo que intentamos describir. También, debe comprenderse que un tratamiento lógico es incompatible con uno que siga el desarrollo histórico; pasaron muchos años antes de tener una idea unificada de la estructura de la termodinámica y esto se logró con base en continuas modificaciones y correcciones a los conceptos básicos que se introdujeron en la etapa inicial de su desarrollo. Así pues, conceptos tales como calor y temperatura, que hasta hace relativamente poco han podido formularse sobre bases experimentales, pasaron por etapas en las cuales se les daba interpretaciones erróneas, a pesar de lo cual la teoría conducía a resultados correctos. Estos datos, sin embargo, aun cuando son de gran interés para el historiador de la ciencia, serán excluidos de esta presentación.

DEFINICIONES FUNDAMENTALES

Existen ciertos conceptos, como *sistema, temperatura, equilibrio,* etc., con los cuales suponemos que el lector está familiarizado, por lo menos en cuanto a su significado más elemental. Sin embargo, a fin de establecer una teoría física, conviene definir estos conceptos con el mayor rigor posible.

Sistema termodinámico. Un sistema termodinámico está constituido por alguna porción del universo físico que nosotros consideramos para su estudio. En el momento que hablamos de aislar una porción de dicho universo surge automáticamente el concepto de *frontera,* es decir, el mecanismo que lo separa del resto del universo. Esta frontera, en la mayoría de los casos, la constituyen las paredes del recipiente contenedor[1] del sistema (fluidos, radiación electromagnética), o bien, su superficie exterior (trozo de metal, gota de agua, membrana superficial). Sin embargo, puede suceder que la frontera del sistema sea una superficie abstracta, representada por alguna condición matemática, como en una porción de masa de un fluido aislada del resto de mismo. Debe hacerse notar que el sistema termodinámico y sus fronteras están determinados solamente por el observador, esto es, en cuanto éste determina la región del universo que desea estudiar el sistema queda determinado.

Alrededores. Una vez definido lo que es un sistema, es necesario determinar el papel que juega el resto del universo con respecto a su condición física. Es casi evidente que en cuanto un observador selecciona un sistema, éste será afectado por aquella parte del universo más cercana a él. Para hablar con más precisión diremos que la parte de dicho universo que interaccione con el sistema constituye sus alrededores. La interacción entre el sistema y sus alrededores estará caracterizada por los intercambios mutuos de energía, en sus diversas formas.

Cuando un sistema esté contenido en un recipiente que, repetimos, es muy común en termodinámica, el grado de interacción con sus alrededores dependerá obviamente de la naturaleza de las paredes. Por ejemplo, es mucho más fácil cambiar las propiedades de cierta masa de agua contenida en un matraz de vidrio que si se encuentra contenida en un frasco de *Dewar,* si en ambos casos ponemos al sistema (agua + recipiente) en contacto directo con la flama de un mechero. Para establecer una diferencia más precisa entre los diferentes tipos de paredes, vamos a definir:

[1]Estas paredes pueden ser rígidas o flexibles.

a) *Paredes aislantes* son aquellas que no permiten interacción alguna entre el sistema y sus alrededores. Como estas paredes no permiten intercambios de energía mecánica, eléctrica, magnética, térmica, etc., pero sí gravitacionales, supondremos en general que los sistemas poseen dimensiones suficientemente pequeñas para poder despreciar los efectos de este campo.

b) *Paredes adiabáticas* son aquellas que no permiten la interacción mediante efectos no mecánicos. Esencialmente, abusando del lenguaje en este momento, impiden el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores, o intercambios llamados térmicos.

c) *Paredes diatérmicas* son aquellas no adiabáticas.

Cuando un sistema se encuentra encerrado en un recipiente con paredes aislantes, adiabáticas o diatérmicas, decimos que se encuentra aislado, térmicamente aislado o en contacto térmico con sus alrededores, respectivamente. Es conveniente aclarar que una pared diatérmica puede o no ser impermeable a otras formas de interacciones, pero esto se hará notar en cada caso específico.

Una vez discutido el problema de caracterizar un sistema y la naturaleza de sus fronteras, debemos establecer un lenguaje adecuado, mediante el cual podamos describir la condición física del sistema y los cambios que resultan en ella como consecuencia de su interacción con los alrededores. Para ello hacemos notar que, asociado a cada sistema, existe un conjunto de atributos macroscópicos susceptibles de medirse experimentalmente, a los cuales pueden asignarse valores numéricos. Estos atributos tales como la presión (p), volumen (V), tensión ($\mathscr{T}$), campo magnético ($\mathscr{H}$), magnetización ($\mathscr{M}$), etc., los representaremos en general por letras mayúsculas X, Y, Z,... Debido a la naturaleza macroscópica de estos atributos, su definición es independiente de cualquier hipótesis acerca de la constitución atómica de la materia. Estos atributos se denominan variables, propiedades o coordenadas termodinámicas.

Una vez entendido el concepto de variable termodinámica podemos definir la condición de equilibrio de un sistema termodinámico:

Decimos que un sistema se encuentra en **equilibrio termodinámico** cuando los valores numéricos asignados a las variables termodinámicas que lo describen no varían con el tiempo. Ésta es una propiedad universal de todos los sistemas aislados, pues si un sistema se encierra en un recipiente con paredes aislantes,deja de interaccionar con sus alrededores y, por tanto, alcanza una condición que no variará con el tiempo.

Es importante aclarar que esta definición no es del todo precisa, ya que puede dar lugar a confusiones que provienen esencialmente de dos fuentes:

a) La posible existencia de seudoequilibrios, es decir, condiciones del sistema que sólo en apariencia son consistentes con la definición anterior. Tal es el caso de estados de equilibrio metaestables que discutiremos en su oportunidad o fenómenos de estados estacionarios en los cuales las variables termodinámicas no cambian con el tiempo, debido a la existencia de flujos de masa y/o energía a través del sistema. Estos casos deben distinguirse y, en efecto, son fáciles de reconocer por el observador debido a los cambios que provocan en los alrededores.

b) La reproducibilidad de un estado de equilibrio es importante. Un conjunto de variables independiente del tiempo, no es suficiente para garantizar que la condición del sistema que describen corresponda al equilibrio. En efecto, sólo si este conjunto es controlable a modo de poder reproducirlo en el laboratorio cuantas veces sea necesario, será práctico para describir dicho equilibrio.

La termodinámica clásica sólo trata con sistemas que se encuentran en estado de equilibrio. Esto implica que las relaciones entre las propiedades de los sistemas y los cambios que éstas sufren debido a las interacciones con sus alrededores, se referirán exclusivamente a condiciones de equilibrio. El estudio de cómo es que un sistema alcanza el equilibrio, desde un punto de vista macroscópico, puede tratarse mediante conceptos y métodos análogos a los que se desarrollarán aquí y que se conocen como *termodinámica de procesos irreversibles.* Sin embargo, no tocaremos este tema en este tratamiento.

Hasta este momento hemos hablado de la condición de un sistema, implicando que conocemos algunos de los atributos macroscópicos que lo describen. De estos atributos, o mejor dicho, variables termodinámicas, X, Y, Z,... se encuentra experimentalmente que existe siempre un subconjunto tal que una vez que han sido determinados y les han sido asignados valores numéricos, los correspondientes valores numéricos de las variables restantes quedan determinados, esto es, ya no son arbitrarios. A las variables que forman este subconjunto y que son independientes entre sí, las llamamos **grados de libertad** del sistema. Definimos ahora un **estado termodinámico** como aquella condición de un sistema para la cual han sido asignados valores numéricos a los grados de libertad. Es conveniente hacer notar a este respecto, que el experimento fija el número de grados de libertad y no la forma de seleccionarlos del conjunto X, Y, Z,... Así, para una sustancia pura y homogénea formada por una sola componente química, son dos los grados de libertad que pueden escogerse arbitraria y convenientemente del conjunto de variables que describan al sistema: p, V, T (temperatura), etc. Una buena parte de los sistemas que consideraremos aquí tendrán

dos grados de libertad: sólido paramagnético, membrana o alambre en tensión, radiación electromagnética, gases ideales e imperfectos, etc.

Como una ayuda para comprender mejor los conceptos arriba definidos y su utilización en la descripción del comportamiento de sistemas termodinámicos en equilibrio, vamos a introducir un espacio de estados macroscópicos. Este espacio abstracto estará definido por ejes de coordenadas, ortogonales entre sí, correspondientes a cada uno de los grados de libertad del sistema. En el caso más común, es decir, un sistema con dos grados de libertad, este espacio estará dado por un plano. Un punto en este espacio corresponde a una pareja de números, asignados a las variables independientes y, por tanto, a un estado termodinámico (o simplemente estado) del sistema.

La termodinámica, recordemos, tiene como uno de sus objetivos fundamentales establecer relaciones entre las variables de un sistema cuando éste sufre cambios de estado, en particular cambios entre estados de equilibrio. Si definimos un **proceso** como el mecanismo mediante el cual un sistema cambia de estado, entonces, en el contexto de un espacio de estados un proceso podrá visualizarse como una trayectoria entre dos puntos cualesquiera del espacio. Si, en particular, los dos puntos coinciden decimos que el proceso es **cíclico.** Al hablar de una trayectoria, geométricamente implicamos la existencia de una curva que une los dos puntos en cuestión. Si esta curva puede trazarse en el espacio de estados, cada punto de ella corresponde a un estado termodinámico del sistema y el proceso, en este caso, consiste de una sucesión de estados de equilibrio. Este proceso, recibe el nombre de proceso **cuasi estático.** Pero puede suceder que el proceso en cuestión no tenga una representación geométrica en el espacio de estados, en cuyo caso hablamos de un proceso **irreversible** o **no cuasi estático.** En resumen, un punto en el espacio de estados representa un estado y dos o más puntos implican cambios de estado. Si entre dos puntos trazamos una curva (continua en general) decimos que el cambio de estado ocurrió mediante un proceso cuasi estático. Si al proceso correspondiente al cambio de estado entre ambos puntos no puede asociársele una trayectoria en el espacio de estados, decimos que dicho proceso es no cuasi estático o irreversible (véase la figura 1.1).

Para terminar este capítulo, es conveniente distinguir entre dos tipos de variables termodinámicas. Una variable que sea independiente del tamaño o de la masa del sistema σ se llama **intensiva.** Estas propiedades no son aditivas, es decir, si subdividimos a σ en dos (o más!!) sistemas σ_1 y σ_2 y X es una variable de σ, entonces, $X \neq X_1 + X_2$. Por otra parte las propiedades, como el volumen, el área, la carga eléctrica, etc., que sí dependen del tamaño del sistema, se llaman **extensivas.** Obviamente, estas propiedades satisfacen la propiedad de ser aditivas. Por lo general,

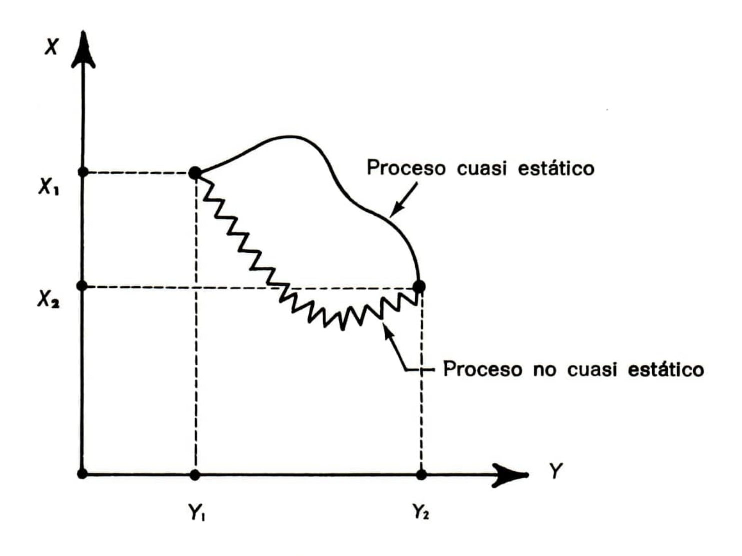


Figura 1.1

es conveniente especificar el estado de un sistema en función de variables intensivas, por ejemplo, cuando se desee obtener resultados independientes del "tamaño" del sistema. Esto, a su vez, requiere transformar variables extensivas en intensivas. Para ello definimos valores específicos medios de las coordenadas extensivas como el cociente entre la variable en cuestión y otra variable extensiva. Esta última se escoge, en general, como la masa o el volumen del sistema. Por tanto, si Y es una variable extensiva

$$y \equiv \frac{Y}{V} \tag{1.1}$$

es su valor específico medio y es una variable intensiva. Ejemplo, la densidad

$$\varrho = \frac{m}{V}.$$

También el valor molal medio y^* de una variable extensiva Y se define como el cociente entre la variable y el número de moles del sistema.

Esta definición se aplica en el caso de sistemas químicos, líquidos y gases. Si M es el peso molecular de una sustancia y m la masa en gramos de esa sustancia, el número de moles ν se define como

$$\nu = \frac{m}{M}. \tag{1.2}$$

1 gramo-mol = una masa en gramos igual al peso molecular de la sustancia. Entonces

$$y^* \equiv \frac{Y}{\nu} = \frac{Y}{m} M = \frac{y}{\varrho} M \qquad (1.3)$$

donde

$$\varrho = \frac{m}{V} = \frac{1}{\upsilon} \qquad (1.4)$$

es la densidad de la sustancia en cuestión. En particular

$$\upsilon^* = \upsilon M = \frac{M}{\varrho} \qquad (1.5)$$

es el llamado volumen molal y tiene las mismas dimensiones que υ, por lo cual las cantidades molales son propiedades intensivas.

2

Ley cero de la termodinámica, ecuación de estado y temperatura

En el capítulo anterior vimos que un sistema σ alcanza su estado de equilibrio, si se encuentra aislado de sus alrededores. Ahora nos preguntamos qué sucede cuando examinamos varios sistemas independientes que originalmente se encuentran aislados cada uno del otro y los ponemos en contacto térmico entre sí a través de paredes diatérmicas.[1] Como veremos, estas experiencias conducen al enunciado de la **ley cero de la termodinámica.**[2]

Sean σ_1 y σ_2 dos sistemas termodinámicos descritos por las variables X_1, Y_1 y X_2, Y_2, respectivamente. Esta suposición no resta ninguna generalidad a nuestro argumento, ya que si los sistemas son más complicados solamente hay que agregar más variables independientes para describirlos. Supongamos ahora que en un momento dado, tanto σ_1 como σ_2 después de haber sido aislados independientemente, alcanzan su estado de equilibrio. En seguida, vamos a remover una pared adiabática de cada recipiente que les contiene, sustituirla por una pared diatérmica y poner a σ_1 y σ_2 en contacto térmico entre sí, observando, empero, que $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ es un sistema *aislado*. Entonces, ocurrirá una de dos cosas, o bien las variables de cada uno de los sistemas no cambian o bien cambian hasta alcanzar un valor independiente del tiempo, cuando σ alcanza su estado de equilibrio. Decimos entonces que σ_1 y σ_2 están en equilibrio térmico[3] mutuo; esto es, si las volvemos a separar y a aislar independientemente, observamos que sus propiedades no cambian con el tiempo. Supongamos que ahora repetimos este proceso con tres sistemas simultáneamente. Al final del proceso podemos decir que (σ_1,σ_2),

[1]Suponemos que estas paredes diatérmicas no permiten otro tipo de interacción, por ejemplo: mecánica, eléctrica, magnética, etc.

[2]Véase J. S. Thomsen, *Am. Jour. of Phys.*, 30, 294, 1962.

[3]Debido a que hemos supuesto que las paredes diatérmicas satisfacen la condición impuesta en la nota[1], el equilibrio térmico es en este caso sinónimo de equilibrio termodinámico.

(σ_2, σ_3) y (σ_3, σ_1) están en equilibrio entre sí. O también, si en el primer proceso, después de obtener a σ_1 y a σ_2 en equilibrio uno con el otro, tomamos un tercer sistema σ_3 originalmente aislado y en estado de equilibrio y encontramos que al ponerlo en contacto térmico con σ_2 el sistema $\sigma_2 + \sigma_3$ no cambia, entonces inferimos que σ_2 y σ_3 están en equilibrio y por lo tanto también lo estarán σ_3 y σ_1. Estas experiencias pueden resumirse en una ley llamada la **ley cero de la termodinámica** por R. H. Fowler, a saber:

> "Si de tres sistemas *A*, *B* y *C*, *A* y *B* se encuentran, separadamente, en equilibrio con *C*, entonces *A* y *B* se encuentran en equilibrio uno con el otro."

Recíprocamente.

> "Si tres o más cuerpos se encuentran en contacto térmico, uno a uno, por medio de paredes diatérmicas y se encuentran en equilibrio todos juntos, entonces dos cualesquiera tomados separadamente se encuentran en equilibrio uno con el otro."

Cabe hacer notar que esta ley no es más que una formalización del concepto ordinario de *grado relativo de calentamiento* entre dos cuerpos. Dicha ley refleja, implícitamente, un atributo que permite diferenciar los cuerpos entre sí con respecto a este grado de calentamiento. Este atributo, como veremos, es una *propiedad* del sistema que identificaremos con su temperatura.

Ahora bien, volvamos al caso inicial de considerar dos sistemas σ_1 y σ_2 en equilibrio mutuo. De manera experimental se encuentra que, de las cuatro variables X_1, Y_1, X_2, Y_2 necesarias para describir un estado de equilibrio de $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ sólo tres son independientes.

EJEMPLO. Tomemos dos gases cualesquiera encerrados en sendos recipientes cuyos volúmenes son V_1 y V_2. Las presiones son p_1 y p_2, respectivamente. Supongamos que los recipientes tienen paredes adiabáticas que garantizan el que cada gas se encuentre en equilibrio. Si quitamos el aislante de una pared en cada recipiente y los ponemos en contacto por medio de una pared diatérmica, observaremos que las presiones varían hasta alcanzar un nuevo valor, por ejemplo, p'_1 y p'_2. En este nuevo estado de equilibrio común, dados V_1 y V_2 que son fijos, sólo *una* de las dos presiones puede fijarse arbitrariamente; la otra queda determinada por la condición de equilibrio entre los dos gases.

Matemáticamente, $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ está en equilibrio si y sólo si existe una relación

$$f(X_1, X_2, Y_1, Y_2) = 0 \tag{2.1}$$

donde la forma analítica de la función f depende de la naturaleza del sistema considerado.

Vamos ahora a especificar los sistemas que utilizaremos en nuestro experimento, sólo por conveniencia. Sean tres fluidos A, B y C descritos respectivamente por las variables termodinámicas (p_A, V_A); (p_B, V_B); (p_C, V_C), los sistemas por considerar. De acuerdo con la ecuación (2.1), para que A y C estén en equilibrio debe existir una función f_1 tal que

$$f_1(p_A, p_C, V_A, V_C) = 0 \tag{2.2}$$

o bien

$$p_C = g_1(p_A, V_A, V_C) \tag{2.3}$$

donde g_1 también es una función que depende de la naturaleza de los fluidos.

Análogamente, para que B y C estén en equilibrio deberá existir una función f_2 tal que

$$f_2(p_B, p_C, V_B, V_C) = 0 \tag{2.4}$$

y

$$p_C = g_2(p_B, V_B, V_C). \tag{2.5}$$

Entonces, la condición de que, por separado, los fluidos A y C así como B y C estén en equilibrio mutuo puede expresarse, de acuerdo con las ecuaciones (2.3) y (2.5), por la condición

$$g_1(p_A, V_A, V_C) = g_2(p_B, V_B, V_C) \tag{2.6}$$

Según la ley cero, esto implica que A y B se encuentran, también en equilibrio. A su vez, esta condición, de acuerdo con la ecuación (2.1), puede expresarse por la existencia de una función f_3 tal que

$$f_3(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0. \tag{2.7}$$

Entonces, las ecuaciones (2.6) y (2.7) no son más que expresiones diferentes de una misma situación física y, por tanto, deben ser equivalentes entre sí. Esto, a su vez, exige que las funciones g_1 y g_2 sean de naturaleza tal que permitan la eliminación de la variable V_C, la cual de hecho no aparece en la ecuación (2.7). Una posibilidad, que puede demostrarse es única, es

$$g_i = \phi_i(p_j, V_j)\eta(V_C) + \xi(V_C) \quad \begin{matrix} i = 1, j = A \\ i = 2, j = B \end{matrix}$$

Una vez canceladas las partes que contienen a V_C podemos escribir (2.6) como

$$\phi_1(p_A, V_A) = \phi_2(p_B, V_B).$$

Mediante una repetición trivial del argumento tenemos, entonces, que

$$\phi_1(p_A, V_A) = \phi_2(p_B, V_B) = \phi_3(p_C, V_C) \tag{2.8}$$

y así sucesivamente para cualquier número de fluidos que se encuentren en equilibrio mutuo. La ecuación (2.8) establece, pues, la existencia de una función de p y de V para cada fluido, tal que su valor numérico es el mismo para los tres.

Es importante subrayar que la forma analítica de la función ϕ depende de la naturaleza del sistema y, fenomenológicamente, sólo puede obtenerse a partir del experimento. Este resultado puede expresarse concisamente en el siguiente:

LEMA. Para todo fluido es posible encontrar una función $\phi(p, V)$ de sus coordenadas independientes (claramente, una diferente función para cada fluido) que tiene la propiedad de que el valor numérico de ϕ es el mismo para todos aquellos fluidos en equilibrio uno con otro. A este valor numérico le llamaremos θ **la temperatura empírica** y a la ecuación

$$\phi(p, V) = \theta \tag{2.9}$$

la llamaremos **ecuación de estado** del fluido.

La ecuación

$$\phi(p, V) = \text{const.} \tag{2.9a}$$

que es independiente de la escala particular adoptada para medir θ, define una curva en el espacio de estados p, V llamada **isoterma** para el sistema en cuestión.

Hemos demostrado, mediante la ley cero, que existe una variable termodinámica del fluido, la temperatura, que tiene la propiedad de tomar el mismo valor para fluidos en equilibrio entre sí. Como θ está unívocamente determinada por p y V es posible considerar al fluido como descrito por dos cualesquiera de las variables p, V y θ.

Es conveniente ahora, para tener un concepto más claro de la temperatura empírica, establecer su existencia en una forma más operacional. Consideremos, de nuevo, a dos sistemas σ_1 y σ_2 descritos por las parejas de variables independientes (X_1, Y_1) y (X_2, Y_2), respectivamente. El experimento establece que para un estado de σ_1, digamos, el especificado por las variables X'_1, Y'_1 existe una infinidad de estados de σ_2, digamos (X'_2, Y'_2), (X''_2, Y''_2),..., tales que se encuentran en equilibrio con (X'_1, Y'_1) y, por tanto, en equilibrio entre sí. Asimismo, para el estado (X'_2, Y'_2) de σ_2 existen (X'_1, Y'_1) y una infinidad más de estados de σ_1 que se encuentran en equilibrio con él y, por lo tanto, entre sí. Entonces, todos los estados de los sistemas σ_1 y σ_2 contenidos en los conjuntos antes mencionados tienen la propiedad de encontrarse en equilibrio entre sí. Si graficamos estos estados en los espacios de estados (X, Y) para σ_1 y σ_2 observamos que se obtienen dos curvas continuas en algunas de sus porciones, ya que conectan estados de equilibrio, y que tienen la propiedad de que para cada sistema representan todos aquellos estados del sistema que se encuentran en equilibrio mutuo, y para los dos sistemas representan estados de ambos, en equilibrio alterno. A las primeras se les llama, como ya se dijo, **isotermas** y a las segundas, cuando corresponden a sistemas diferentes, **isotermas correspondientes** (fig. 2.1).

Ahora bien, dos isotermas correspondientes implican que cada estado de un sistema tiene una característica en común con el otro, es decir,

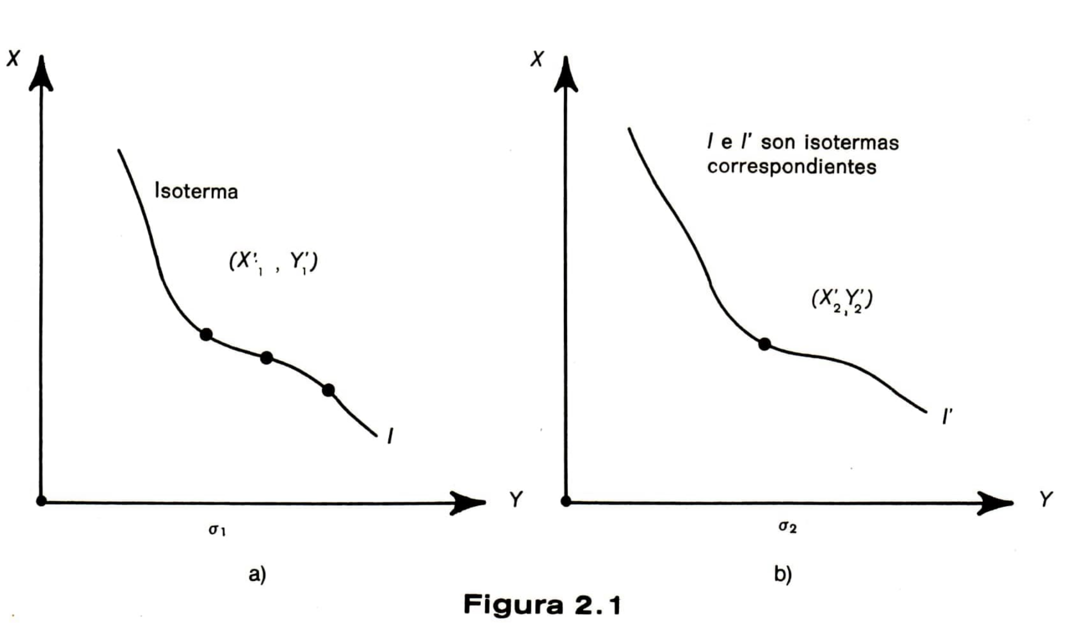


Figura 2.1

que se encuentran en equilibrio. Entonces, si parametrizamos estas isotermas por un número arbitrario θ, se sigue que

$$\phi_1(X_1, Y_1) = \phi_2(X_2, Y_2) = \theta$$

donde la forma analítica de ϕ_1, ϕ_2 depende de la naturaleza de los sistemas σ_1 y σ_2, respectivamente. La ecuación (2.8) puede ahora establecerse para n sistemas por un proceso similar al descrito. Entonces, las dos formas que hemos considerado para obtener el lema anterior, son equivalentes entre sí.

La discusión anterior nos permite identificar las isotermas de diferentes sistemas asignando a cada una un número real.

Si la ecuación de estado de un sistema evaluada para un estado descrito por las variables X y Y produce un valor numérico θ, entonces, dicho estado del sistema se encuentra en equilibrio con todos aquellos estados correspondientes al de la isoterma caracterizada por dicho valor de θ.

DEFINICIÓN. *La temperatura empírica es aquella variable cuyo valor numérico establece cuándo dos o más sistemas, en contacto térmico entre sí, se encuentran o no en equilibrio.*

Ahora, tenemos que ponernos de acuerdo en la forma de establecer una escala para determinar estas temperaturas. Hasta este instante hemos establecido una correspondencia entre el conjunto de las isotermas y el conjunto de los números reales. Pero, para que esta correspondencia tenga un sentido práctico deberemos escoger una sucesión cualquiera de números reales. Para ello primero vamos a elegir un sistema σ *arbitrario*, descrito por coordenadas X y Y, como un sistema estándar al que llamaremos **termómetro**. Ahora bien, la idea de medir temperaturas está basada en el cambio de las propiedades físicas del termómetro cuando entra en contacto térmico con otros sistemas. Es entonces conveniente, por razones puramente de simplicidad, escoger como termómetros aquellos sistemas en que una propiedad varíe y la otra permanezca constante. A la propiedad variable se le llama **propiedad termométrica**.

Si designamos con X la propiedad termométrica y hacemos Y = const. (fig. 2.2*a*), la forma de θ como función de X está determinada por la naturaleza misma del termómetro, ya que para cada isoterma

$$\theta_i = \theta_i(Y, X_i) \tag{2.10}$$

segun la ecuación de estado.

Antes de continuar con la determinación de las escalas termométricas es conveniente aclarar que la ecuación de estado (2.9) queda determinada una vez que nosotros escogemos una escala determinada para

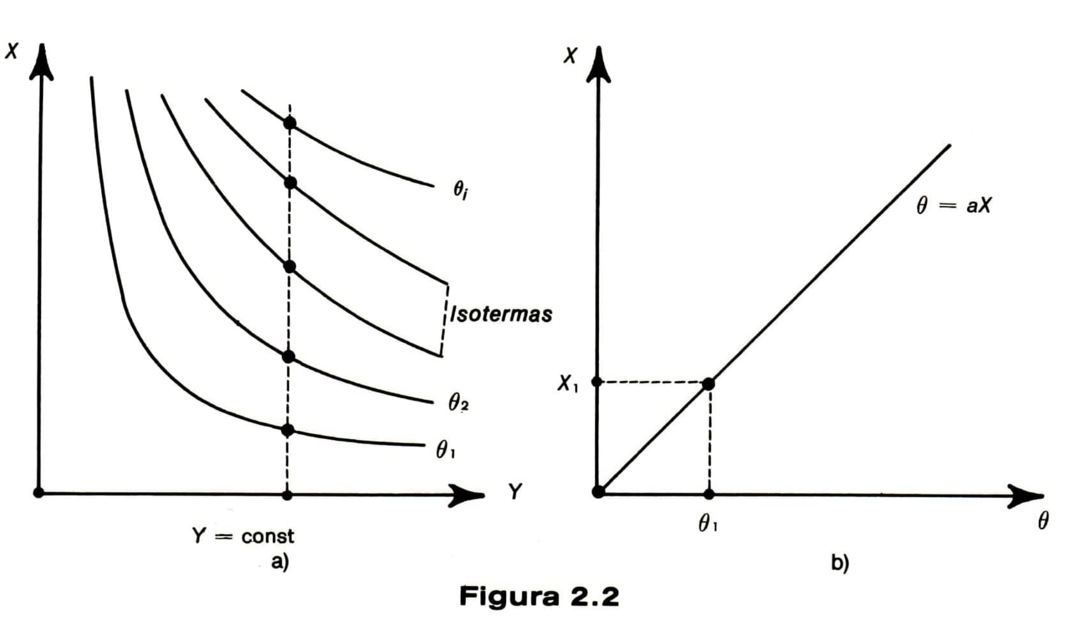


Figura 2.2

θ. Esto, sin embargo, no implica que no podamos estudiar la relación experimental entre p y V de acuerdo con la ecuación (2.9a). Para ello basta tomar un sistema (otro fluido) y fijar los valores de p y V. En seguida podemos determinar las parejas de valores de las variables p y V que para otro fluido no afectan los valores de dichas variables en el sistema (fluido) de referencia. Éstos determinan la isoterma del segundo fluido con respecto al estado seleccionado del fluido de referencia.

Para fijar una escala termométrica, suponemos que nuestro termómetro posee una propiedad termométrica que se comporta de manera tal que la temperatura resultante sea una función razonablemente simple. Esto, según lo expresa la ecuación (2.10), permite enumerar las isotermas del termómetro. La forma un tanto arbitraria que permite esta enumeración es la responsable de llamar a θ una temperatura empírica. Sin embargo, una vez realizada esta numeración, por consistencia, todas las isotermas de los sistemas en equilibrio con el termómetro deberán tener la misma θ.

De acuerdo con estos argumentos, es conveniente escoger como termómetros a aquellos sistemas cuya relación, expresada por la ecuación (2.10) entre θ y X, sea la más sencilla posible, esto es, sea una relación lineal. Entonces

$$\theta = aX; \qquad Y = \text{const.} \tag{2.11}$$

donde a es una constante por determinar (fig. 2.2b).

Debe hacerse notar que la escala definida por la ecuación (2.11) implica que a iguales diferencias en la temperatura corresponden cambios iguales en X. También

$$\frac{\theta(X_1)}{\theta(X_2)} = \frac{X_1}{X_2}$$

es decir, el cociente de dos temperaturas medidas con el mismo termómetro es igual al cociente de las correspondientes variables termométricas.

Para determinar la constante a se procede como en toda medición, fijando de manera arbitraria un estado estándar fácilmente reproducible e invariante; esto es, lo que en termometría se conoce como un **punto fijo**. Para este punto, el valor de θ se fija arbitrariamente. Como resultado de la larga experiencia en termometría, el punto fijo se toma como el punto triple del agua, es decir, aquel en que coexisten en equilibrio las tres fases, líquida, sólida y gaseosa, a presión de 4.58 mm de Hg. Para este punto, $\theta \equiv 273.16°K$ en la llamada escala Kelvin. Entonces

$$a = \frac{273.16}{X_t}$$

y por tanto

$$\theta = 273.16 \frac{X}{X_t} \tag{2.12}$$

donde X_t es el valor numérico de la propiedad termométrica X cuando el termómetro se encuentra en contacto térmico y en equilibrio con agua en su punto triple.

Aun cuando en la práctica existen cinco tipos de termómetros, a saber:

TIPOS BÁSICOS DE TERMÓMETROS

Sistema	*Variable fija*	*Propiedad termométrica*
Líquido en vidrio $\phi(p,L) = 0$	presión p	longitud de la columna L
Alambre de Pt	tensión $\mathscr{T}$	resistencia eléctrica R
Termopar (par de alambres diferentes con dos juntas)	tensión $\mathscr{T}$	fuerza electromotriz $\mathscr{E}$
Gas en bulbo	presión p	volumen V
Gas en bulbo	volumen V	presión p

para los cuales la relación (2.11) es buena, las variaciones que se observan en las lecturas de ellos cuando se mide la temperatura de un sistema

dado, son tan grandes que se ha acordado usar solamente termómetros de gas a volumen constante ($X = p$) para determinar o calibrar otros aparatos.

La razón para escoger los termómetros de gas como los estándar no es de orden práctico.

Puesto que *no* conocemos la forma analítica de la ecuación de estado, hemos propuesto $\theta = aX$ como la función termométrica que determina la temperatura. Ahora bien, se encuentra experimentalmente que de los cinco termómetros propuestos, el de gas, para diversos gases, da lugar a menores variaciones en las lecturas; esto es, los gases se ajustan mejor a esta ecuación de estado que los otros. Los gases que se usan, por ser los más adecuados, son el H_2 y el He. Sin embargo, la escala que se obtiene con estos termómetros presenta aún inconvenientes graves como el de depender de las propiedades mismas del gas y de ser aplicable solamente en el intervalo donde las propiedades del gas sean constantes. Por tal causa, es conveniente definir una escala que, si no es independiente de las propiedades de la materia, lo sea al menos de las propiedades de un gas en particular y sólo dependa de las propiedades generales de los gases, independientemente de la naturaleza misma de cada uno de ellos. Esta escala se obtiene en forma simple aplicando sucesivamente la ecuación (2.12) a volúmenes cada vez menores de un gas para que la presión medida en el punto triple, p_t, vaya disminuyendo sensiblemente. Al extrapolar después los resultados hasta que $p_t \rightarrow 0$, se obtiene que

$$\theta(p) = \lim_{p_t \to 0} 273.16 \frac{p}{p_t} \qquad (2.13)$$

donde $\theta(p)$ es independiente de la naturaleza de cada gas individualmente y la escala correspondiente se llama **escala con respecto al gas ideal**. Este resultado se obtiene cuando se grafica p_t contra p/p_t y se extrapola la curva hasta $p_t = 0$. Todas las curvas para gases diferentes se intersecan en un mismo punto del eje vertical y la temperatura que se obtiene es la temperatura con respecto al gas ideal (fig. 2.3).

La figura 2.3 es un ejemplo de la escala con respecto al gas ideal, y muestra que la temperatura del agua en su punto de ebullición es de 373.15°K.

$$\theta(p) = 373.15^\circ\text{K}.$$

También es necesario hacer notar que no toda determinación de una temperatura se lleva a cabo a través de (2.13), pues resulta demasiado engorroso. Lo que se hace es utilizar la escala para determinar un número reducido de puntos fijos secundarios con respecto a los cuales se pueden calibrar otros termómetros de uso más práctico.

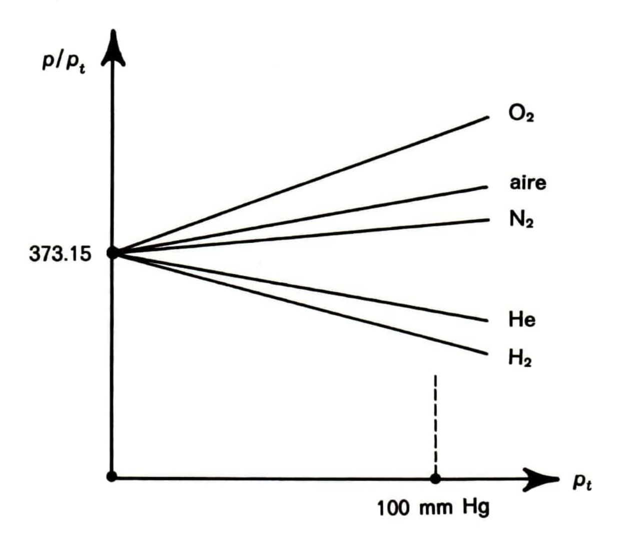


Figura 2.3

Tales puntos están descritos en la llamada Escala Internacional de Temperaturas.[4]

Por último, cabe hacer notar que hasta este punto carece de sentido hablar de una temperatura de $\theta = 0°K$, ya que para ello tendríamos que conocer las propiedades de la materia a $X = 0$, o dicho de otra manera

$$\theta(p) = \lim_{p_t \to 0} 273.16 \frac{0}{p_t} \to \text{indeterminación.}$$

La escala absoluta de temperaturas, esto es, una escala libre de las propiedades de la materia, se definirá hasta el capítulo 7, mediante la segunda ley, y entonces el concepto del cero absoluto aparecerá en una forma más clara. Lo que sí puede anticiparse es que ambas escalas, la universal y la del gas ideal, coinciden numéricamente en todo intervalo donde es aplicable la última.

Para terminar este capítulo vamos a definir las escalas de Celsius y Fahrenheit en términos de la escala Kelvin. Para la primera, si designamos la temperatura por t

$$t = \theta - 273.15\,(°C). \tag{2.14}$$

[4]Véase, por ejemplo, el texto *Heat and Thermodynamic* de M. W. Zemansky y R.D. Dittman, McGraw Hill Publ. Co., Nueva York, 7a. ed., 1981.

entonces

$$t_t \equiv 0.01\,°C$$

$$t_{p.eb.}H_2O = 100\,°C.$$

Para la escala Fahrenheit

$$t(°F) = \frac{9}{5}t(°C) + 32$$

$$t_{p.cong}H_2O = 32\,°F \qquad (2.15)$$

$$t_{p.eb.}H_2O = 212\,°F$$

según la ecuación (2.15)

$$t(°C) = \frac{5}{9}[t(°F) - 32] \qquad (2.16)$$

que son relaciones bien conocidas.

3

Ecuación de estado

En el capítulo anterior vimos que un sistema termodinámico, cuyo estado puede describirse mediante dos variables independientes X, Y, satisface una ecuación que define su temperatura empírica, a saber

$$\theta = f(X, Y) \tag{3.1}$$

que es la llamada **ecuación de estado del sistema.** Es claro, que si el estado del sistema requiere de n variables independientes para su descripción, esta ecuación toma la forma

$$\theta = f(X_1, .., X_n) \tag{3.2}$$

En ambos casos, la forma analítica de la función depende de la sustancia en cuestión y, además, su deducción es claramente dependiente de un modelo molecular de la materia. En efecto, solamente formulando hipótesis sobre la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y la estructura de las moléculas que forman un gas, podemos calcular la presión que éstas ejercen sobre las paredes del recipiente que las contiene. Pero termodinámicamente, la presión es una variable macroscópica cuyo valor se obtiene a través del experimento; luego, no podemos pretender conocer cuál es la forma analítica de la ecuación que la relaciona con las otras variables del sistema. Hay que tener presente que la *existencia* de una ecuación de estado es una consecuencia de la ley cero, pero su forma analítica es consecuencia de un modelo microscópico o del experimento.

Sin embargo, podemos obtener mucha información acerca de las propiedades de un sistema a partir de la existencia de su ecuación de estado. En efecto, consideremos un sistema cuyos estados de equilibrio están descritos por una pareja de variables X y Y. El análisis es fácilmente generalizable para el caso de n variables independientes. Para los estados

de equilibrio de dicho sistema existe una ecuación de estado que en forma general podemos escribir como

$$f(X,Y,\theta) = 0 \tag{3.3}$$

cuya existencia, repetimos, es una consecuencia de la ley cero.

Podemos ahora escribir la ecuación (3.3) como

$$X = X(Y,\theta). \tag{3.4}$$

Consideremos un proceso cuasi estático mediante el cual variamos X por una cantidad dX *tal que* $|dX| \ll |X|$, pero lo suficientemente grande para que su valor numérico no sea afectado por la influencia de unas cuantas moléculas. Es necesario hacer hincapié en que el proceso en cuestión sea cuasi estático, ya que sólo entonces todos los estados intermedios son estados de equilibrio y para cada uno existe una ecuación de estado. Matemáticamente, podemos describir este cambio calculando la diferencial total de X, puesto que la función es *continua* en todo el intervalo $(X, X + dX)$. Bajo estas condiciones

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_\theta dY + \left(\frac{\partial X}{\partial \theta}\right)_Y d\theta. \tag{3.5a}$$

Esta ecuación describe el cambio en X cuando las variables independientes Y y θ sufren un incremento dY y $d\theta$, respectivamente, siguiendo un proceso cuasi estático. Análogamente, existen dos ecuaciones, una para Y y otra para θ, que se obtienen en igual forma considerando a X, θ y a Y, X, respectivamente, como variables independientes. Estas ecuaciones son:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial Y}\right)_\theta dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right)_X d\theta, \tag{3.5b}$$

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial Y}\right)_X dY + \left(\frac{\partial \theta}{\partial X}\right)_Y dX. \tag{3.5c}$$

El punto fundamental de esta discusión es que a partir de estas tres ecuaciones podemos calcular todas las propiedades del sistema termodinámico, sin conocer la forma analítica de la ecuación de estado. Dicho de otra forma, las ecuaciones (3.5*a*), (*b*) y (*c*) contienen exactamente la misma información que la ecuación de estado, siempre y cuando dispongamos de mediciones experimentales de dos de los seis coeficientes que aparecen en dichas ecuaciones.

Para aclarar esto, demostremos primero que de los seis coeficientes que aparecen en estas ecuaciones, solamente dos son independientes.

En efecto, sean X y θ las variables independientes, entonces de (3.5a) y (3.5b) obtenemos

$$dX\left[1-\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_\theta\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_\theta\right]=\left[\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_\theta\left(\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right)_X+\left(\frac{\partial X}{\partial \theta}\right)_Y\right]d\theta. \quad (3.6)$$

En particular, podemos hacer $d\theta = 0$. Como necesariamente $dX \neq 0$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_\theta = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_\theta} \quad (3.7)$$

Por otra parte, si $dX = 0$, $d\theta \neq 0$ obtenemos la llamada relación cíclica

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_\theta\left(\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right)_X\left(\frac{\partial \theta}{\partial X}\right)_Y = -1. \quad (3.8)$$

Las tres ecuaciones (3.7)[1] y (3.8) muestran, pues, que basta con conocer dos de los coeficientes que aparecen en las ecuaciones (3.5) para que los cuatro restantes queden bien definidos. Por integración gráfica o numérica pueden entonces conocerse las diferentes propiedades del sistema, a saber, cómo varía una de las variables cuando las dos restantes, tomadas como variables independientes, sufren cambios a lo largo de trayectorias cuasi estáticas. Cuáles coeficientes deberán escogerse como independientes, dependerá, evidentemente, del sistema en particular que se considere y de la facilidad con que puedan medirse experimentalmente.

Como ejemplo, consideremos un fluido donde $X = p$ la presión hidrostática y $Y = V$ el volumen que ocupa el fluido. Para este caso, los dos coeficientes diferenciales que con mayor precisión se pueden medir experimentalmente, son el coeficiente de dilatación o expansión volumétrica

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \quad (3.9)$$

y la compresibilidad isotérmica

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta \quad (3.10)$$

[1] Hay una ecuación para cada pareja de variables independientes.

donde $\varkappa$ es siempre positiva. Si escribimos ahora (3.5) utilizando las ecuaciones (3.9) y (3.10) obtenemos que

$$dp = -\frac{1}{\varkappa V} dV + \frac{\beta}{\varkappa} d\theta \tag{3.11a}$$

$$dV = -\varkappa V dp + \beta V d\theta \tag{3.11b}$$

$$d\theta = \frac{1}{\beta V} dV - \frac{\varkappa}{\beta} dp \tag{3.11c}$$

donde

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\theta V}\right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p = \frac{\beta}{\varkappa} \tag{3.12}$$

Es necesario hacer notar que, en general, $\beta = \beta(\theta, V)$ y $\varkappa = \varkappa(p, \theta)$, luego, en las ecuaciones (3.11), las integraciones pueden resultar más complicadas de lo que a primera vista aparentan.

A modo de ilustración supongamos que queremos determinar el cambio en la temperatura de un gas cuando el volumen aumenta de V_i a V_f y la presión disminuye de p_i a p_f. Entonces

$$\int_{\theta i}^{\theta f} d\theta = \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{\beta} \frac{dV}{V} - \int_{pi}^{pf} \frac{\varkappa}{\beta} dp$$

donde β y $\varkappa$ deben conocerse como funciones de V y θ y p y θ, respectivamente, en los intervalos de variación de estas cantidades. Si estos intervalos no son muy grandes y las variaciones de β y p son pequeñas, se pueden sustituir por sus valores medios y obtener de este modo

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{1}{\overline{\beta}} \ln \frac{V_f}{V_i} - \frac{\overline{\varkappa}}{\overline{\beta}} (p_f - p_i) \tag{3.13}$$

donde $\overline{\beta}$ y $\overline{\varkappa}$ son los valores promedio del coeficiente de dilatación y de comprensibilidad isotérmica del fluido, respectivamente.

Para terminar con esta sección, es conveniente primero poner énfasis en el hecho de que las tres ecuaciones (3.11) son equivalentes entre sí, la misma información contenida en una de ellas aparece en las otras dos. Segundo, no importa qué tan complicada sea la integración de estas ecuaciones, de ellas podemos sacar toda la información contenida en la ecuación de estado. Lo único adicional que requerimos es la determinación experimental de dos coeficientes en las ecuaciones (3.5). Tercero, este mismo procedimiento podría repetirse, a costa de una considerable complicación en el álgebra involucrada, para sistemas cuyos estados sean descriptibles por n variables independientes ($n \geq 3$). Sin embargo,

esperamos que el lector esté convencido de que dicho procedimiento permanece sin alterarse, no importa cuán complicada sea el álgebra involucrada en el problema.

Finalmente, no es admisible cualquier valor para los coeficientes diferenciales. Sus formas deben ser tales que la diferencial de la variable dependiente sea exacta, esto es, integrable sobre cualquier trayectoria en el espacio de estados tal que el valor de la variable en los estados extremos de dicha trayectoria *no* dependa de ésta (véanse problema 3.3 y págs. 49-51, cap. 4).

Como un ejemplo de una sustancia cuya ecuación de estado puede obtenerse experimentalmente, consideremos el *gas ideal*. Supongamos que para varios gases CO_2, H_2, N_2, O_2, Br, NH_3, etc., efectuamos una serie de mediciones de p y v^* a diferentes temperaturas y graficamos los resultados en un diagrama donde pv^*/θ es el eje de las ordenadas y p el de las abscisas. Los resultados que se encuentran son:

a) Todas las isotermas correspondientes intersecan el eje de las ordenadas en el mismo punto, independientemente de la naturaleza del gas.
b) Diferentes isotermas correspondientes intersecan el eje de las ordenadas en el mismo punto referido en (*a*).

De aquí concluimos que todo gas real, independientemente de su naturaleza y su temperatura, tiende a obedecer a presiones muy bajas una relación universal para todos los gases. Si llamamos $\mathcal{R}$ al punto de intersección común mencionado en (*a*) y (*b*), entonces, para todo gas real

$$\lim_{p\to 0} \frac{pv^*}{\theta} \to \mathcal{R} \tag{3.14}$$

donde $\mathcal{R}$ es la llamada **constante universal de los gases**. Definiremos entonces gas ideal como aquel que satisface la ecuación de estado

$$pv^* = \mathcal{R}\,\theta \tag{3.15}$$

para cualquier intervalo de temperatura y presión.

Las unidades de $\mathcal{R}$ en el sistema mks son

$$[\mathcal{R}] = \frac{[p]\,[v^*]}{[\theta]} = \frac{\dfrac{\text{newton}}{m^2}\;\dfrac{\text{m}^3}{\text{kg mol}}}{{}^{\circ}K}$$

$$= \frac{\text{newton m}}{\text{kg mol}\,{}^{\circ}K} = \text{joule/kg mol}\,{}^{\circ}K$$

Su valor numérico es

$$\mathscr{R} = 8.3149 \times 10^3 \text{ joules/kg mol}^\circ K.$$

Es conveniente expresar la ecuación (3.15) en sus diversas formas. En efecto, usando la ecuación (1.3)

$$pV = \nu \mathscr{R} \theta \tag{3.16}$$

y de acuerdo con la ecuación (1.2)

$$pV = mR\,\theta \tag{3.17}$$

donde

$$R = \frac{\mathscr{R}}{M} \tag{3.17a}$$

es la llamada constante del gas en cuestión. También

$$p = \varrho R \theta. \tag{3.18}$$

Para un gas ideal

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p = \frac{1}{\theta} \tag{3.19a}$$

y

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta = \frac{1}{p} \tag{3.19b}$$

Las ecuaciones (3.11) para un gas ideal toman una forma muy sencilla. Por ejemplo

$$dp = -\frac{p}{V}dV + \frac{p}{\theta}d\theta$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dV}{V} + \frac{d\theta}{\theta}$$

$$\ln p = -\ln V + \ln \theta = \ln \frac{\theta}{V}$$

$$\therefore pV = \text{const.}\,\theta$$

que es de la forma (3.16). Esta integración sencilla, ilustra, pues, la equivalencia entre las ecuaciones (3.11) y el conocimiento de la forma analítica de la ecuación de estado.

Otro ejemplo lo constituye un sólido dieléctrico para el cual

$$\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial \mathscr{E}}\right)_\theta^{-1} = \frac{\theta}{a\theta + b} \qquad \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \theta}\right)_{\mathscr{P}} = \frac{b\mathscr{P}}{(a\theta + b)^2} \tag{3.20}$$

donde $\mathscr{P}$ es la polarización; $\mathscr{E}$ el campo eléctrico que se supone paralelo a $\mathscr{P}$, y a y b dos constantes características del sólido en cuestión. Si se quiere calcular $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathscr{P},\theta)$, de la ecuación (3.5 b) tenemos que

$$d\mathscr{E} = \frac{\theta}{a\theta + b} d\mathscr{P} + \frac{b\mathscr{P}}{(a\theta + b)^2} d\theta$$
$$= d\left(\frac{\mathscr{P}\theta}{a\theta + b}\right)$$

lo cual comprueba que $d\mathscr{E}$ es una diferencial exacta. Al integrar haciendo notar que si $\mathscr{E} = 0$, $\mathscr{P} = 0$, obtenemos

$$\mathscr{E} = \frac{\mathscr{P}\theta}{a\theta + b} \tag{3.21}$$

que es la ecuación de estado para el sólido dieléctrico. Más adelante veremos que el sólido es además ideal.

PROBLEMAS

3.1. Un alambre sujeto a una tensión $\mathscr{T}$ con una longitud L obedece una ecuación de estado $\mathscr{T} = k(L - L_o)$, donde k es una constante y L_o es la longitud normal del alambre. Si definimos

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\mathscr{T}}$$

el coeficiente de dilatación y $Y = (L/A)\,(\partial\mathscr{T}/\partial L)_\theta$ el módulo de Young, expresar L como función de $\mathscr{T}$ y θ y calcular las formas diferenciales para este sistema análogas a las ecuaciones (3.11) en función de α y Y. Discútanse también estos mismos resultados si k es una función de θ.

3.2. Experimentalmente se encuentra que para un gas,

$$\beta = \frac{\mathscr{R}V^2(V - \nu b)}{\mathscr{R}TV^3 - 2a\nu(V - \nu b)^2}, \qquad \varkappa = \frac{V^2(V - \nu b)^2}{\nu\mathscr{R}TV^3 - 2a\nu^2(V - \nu b)^2}$$

donde a y b son constantes y el gas se comporta como un gas ideal para valores grandes de T y V. Encontrar la ecuación de estado del gas.

3.3. Demuéstrese que

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial p}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial x}{\partial\theta}\right)_p$$

¿qué significado tiene esta igualdad?

3.4. Dedúzcanse los análogos eléctrico y magnético de la igualdad expresada en el problema anterior y dese el significado físico de los resultados.

3.5. ¿Tiene sentido afirmar que para un fluido

$$\beta = p^2 e^{-\theta} \quad \text{y} \quad x(\theta) = g(p)\, e^{-\theta}$$

donde $g(p)$ es una función indeterminada de la presión?



El concepto de trabajo en termodinámica

En este capítulo discutiremos el concepto de trabajo en la termodinámica. Aunque su significado físico es análogo al encontrado en otros campos de la física, como la mecánica y la electricidad, la forma en que se define requiere de una explicación detallada. El trabajo termodinámico juega un papel relevante en la postulación de la primera ley de la termodinámica, tema que trataremos en el capítulo 5.

Trabajo. Puesto que el sentido que se le da al trabajo en termodinámica no es más que una extensión de su significado en la mecánica clásica, conviene repasar someramente este último.

Si **OP** representa el vector de posición de un punto masa a un tiempo dado t, el cual se mueve siguiendo una trayectoria S en el espacio, y **F** es una fuerza que actúa a lo largo del desplazamiento $d\mathbf{r}$ de la partícula, entonces, se define el trabajo realizado por dicha fuerza sobre la partícula como

$$d'W = \mathbf{F}\cdot d\mathbf{r} \tag{4.1}$$

y este trabajo está definido con respecto a un observador colocado en un sistema de referencia con origen en O (en general tomaremos este sistema de referencia como un sistema inercial). Si **F** actúa a lo largo de una porción finita de la trayectoria, o si queremos conocer el trabajo realizado por la fuerza en dicha porción finita, podemos subdividir la porción de la curva en cuestión en elementos vectoriales $d\mathbf{r}_1$, $d\mathbf{r}_2$, $d\mathbf{r}_3$,..., y calcular $\mathbf{F}\cdot d\mathbf{r}_1$, $\mathbf{F}\cdot d\mathbf{r}_2$, $\mathbf{F}\cdot d\mathbf{r}_3$,... donde $\mathbf{F}_1$, $\mathbf{F}_2$,... son los valores de **F**, que en general es función de x_1, y_1, z_1 en los diferentes segmentos $d\mathbf{r}_1$, $d\mathbf{r}_2$, $d\mathbf{r}_3$,... Entonces

$$\lim_{n\to\infty} \sum_{i}^{n} \mathbf{F}_i\cdot d\mathbf{r}_i = \int_1^2 \mathbf{F}\cdot d\mathbf{r} \equiv W \tag{4.2}$$

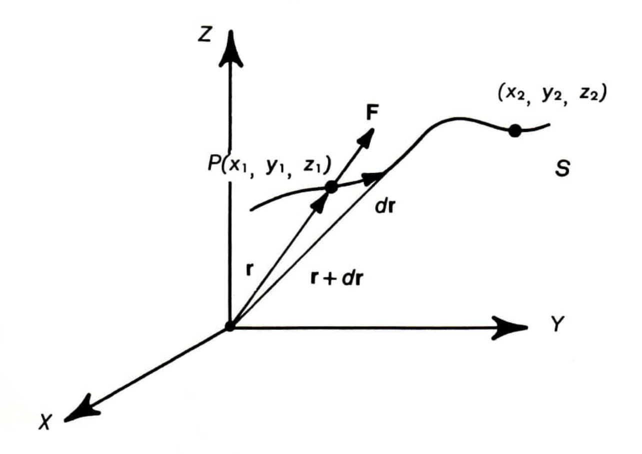


Figura 4.1

es el trabajo total ejecutado por la fuerza **F** entre los puntos 1 y 2 de la trayectoria S, y a la integral $\int_1^2 \mathbf{F}\cdot d\mathbf{r}$ se le llama **integral de la línea de F** a lo largo de la curva S entre los puntos 1 y 2. Recordemos también que la velocidad instantánea de la partícula en un punto cualquiera de S está definida por

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \tag{4.3}$$

Entonces

$$W = \int_1^2 \mathbf{F}\cdot d\mathbf{r} = \int_1^2 \mathbf{F}\cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} dt = m \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} dt$$

puesto que

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \tag{4.4}$$

siendo t_1 y t_2 los instantes de tiempo en que la partícula se encuentra en 1 y 2 respectivamente. Pero, de la identidad

$$\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2 = \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

obtenemos

$$W = \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt} \mathbf{v}^2 dt = \frac{m}{2} (\mathbf{v}_2^2 - \mathbf{v}_1^2). \tag{4.5a}$$

Todavía mas, de la ecuación (4.5*a*) podemos obtener el bien conocido teorema de la conservación de la energía de la partícula si suponemos que la fuerza **F** tiene una componente conservativa $\mathbf{F}_c$ tal que

$$\int_1^2 \mathbf{F}_c \cdot d\mathbf{r} = -\Phi_2 + \Phi_1$$

donde $\Phi(\vec{r})$ es la energía potencial de la partícula en el punto $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$. En este caso, si llamamos W_e al trabajo efectuado por la parte no conservativa de **F** obtenemos que

$$W_e = E_2 - E_1 \tag{4.5b}$$

donde $E = T + \Phi$ es la energía mecánica total. Así, llegamos al resultado medular para esta discusión: la energía total (cinética + potencial) de una partícula cambia de valor cuando actúa sobre ella una fuerza externa no conservativa.

En el caso de un sistema termodinámico, que por su naturaleza consiste de millones y millones de partículas, la energía total será la suma de todas las energías cinéticas, más la suma de las energías potenciales. Estas últimas provienen de las fuerzas internas (fuerzas intermoleculares) que pueden suponerse conservativas. Entonces, si aplicamos el resultado (4.5*b*) a esta situación concluimos que para variar la energía del sistema es necesario que sobre él actúe una fuerza externa y se realice cierta cantidad de trabajo. Sin embargo, este argumento, aunque plausible, es inútil ya que desde el punto de vista de la termodinámica, ajena a la constitución atómica de la materia, solamente percibimos al sistema como una *caja negra* y requerimos de una determinación experimental de su energía; es decir, no conocida ésta, es imposible utilizar (4.5*b*) para calcular el trabajo realizado por alguna fuerza externa no conservativa.

A fin de apreciar más objetivamente el papel del trabajo en la termodinámica, presentaremos a continuación el concepto de restricción, que está implícito en los capítulos anteriores, pero que será de mucha utilidad en el desarrollo de otros capítulos.

La definición de un sistema termodinámico está íntimamente asociada al concepto de restricción, pues mediante el número de restricciones se reconoce al sistema en cuestión. Las restricciones geométricas limitan su extensión, volumen, área o longitud; las adiabáticas limitan el grado de interacción térmica con los alrededores; las mecánicas describen su grado de interacción mecánica con los alrededores a través de variables tales como la presión, el campo eléctrico, la tensión superficial, etc. Lo importante es señalar que el número de restricciones caracteriza totalmente al sistema y define un número igual de grados de libertad, es decir, de variables independientes.

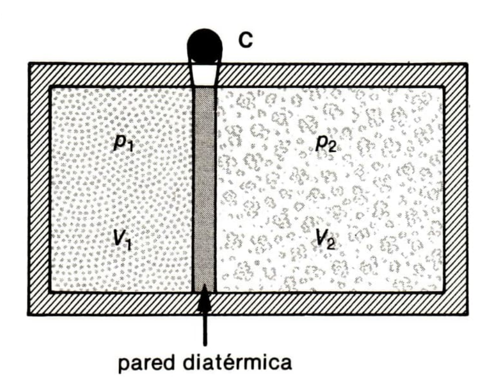


Figura 4.2

Por ejemplo, en la figura 4.2 tenemos dos gases, iguales o diferentes, separados por una pared diatérmica rígida y encerrados en un recipiente forrado con paredes adiabáticas. La pared diatérmica está fija por medio de un cerrojo **C**, de manera que $p_1 \neq p_2$. El número de restricciones es de tres: la pared aislante que impide el intercambio de energía con los alrededores; el volumen de la caja $V = V_1 + V_2 =$ const., y el cerrojo que implica la existencia de una diferencia de presiones. Por lo tanto hay tres grados de libertad y podemos elegir tres variables independientes, por ejemplo, p_1, V_1 y p_2 o p_1, p_2 y V_2, etc., para describir al sistema.

En la figura 4.3 tenemos un recipiente formado de paredes diatérmicas y, por lo tanto, en equilibrio térmico con el medio ambiente a una cierta temperatura θ. Este recipiente está dividido por una membrana impermeable que separa dos soluciones: una de azúcar en agua y otra de agua pura. Si la concentración de azúcar en agua es de C_2, podemos pensar que en el agua pura $C_1 = 0$. Como se sabe experimentalmente, el sistema alcanza su estado de equilibrio cuando a través de la membrana se establece una diferencia de presiones $p_2 - p_1 = \Pi$, llamada **presión osmótica**. El sistema tiene cuatro restricciones: una térmica que implica que $\theta =$ const.; una geométrica que indica que el volumen total es constante, y dos que podemos llamar "químicas" provistas a través de la membrana y que restringen C_1 al valor cero y $p_1 \neq p_2$. Asimismo hay cuatro grados de libertad y cuatro variables independientes que pueden elegirse del conjunto C_1, C_2, V, p_1, p_2, θ, etc.

Estos ejemplos muestran que hay una correspondencia biunívoca entre el número de restricciones y el número de grados de libertad. El siguiente paso es mostrar que si removemos una restricción de un sistema dado se induce un cambio de estado, esto es, un proceso que al finalizar deja al sistema en un estado de equilibrio en el que el número de grados de libertad disminuyó; es decir, hay una variable independiente menos

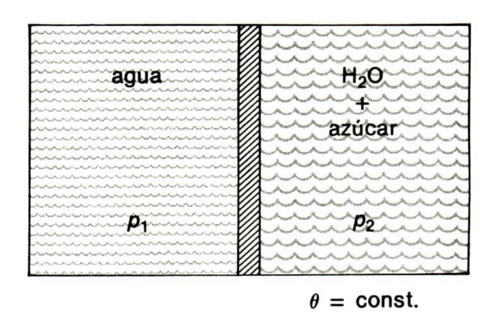


Figura 4.3

debido a que el sistema está menos restringido. Además, durante el proceso, que llamaremos **proceso inducido**, el sistema realiza una cantidad de trabajo que puede ser aprovechable para algún fin útil. Ahora bien, si queremos restaurar la restricción removida, agregar un nuevo grado de libertad, necesitamos un proceso en el que necesariamente se realice trabajo *sobre* el sistema.

En efecto, si en el sistema ejemplificado en la figura 4.2 quitamos el cerrojo y suponemos que la pared divisoria puede desplazarse libremente a lo largo de la superficie que la sostiene, este acto induce un proceso en el cual la pared oscila hasta alcanzar una posición final que iguala las dos presiones p_1 y p_2. En este estado el gas sólo tiene dos restricciones y, por lo tanto, dos grados de libertad. Durante el proceso la pared se mueve bajo la acción de una diferencia de presiones $p_2 - p_1$, de manera que si se acopla a un dispositivo mecánico puede aprovecharse el trabajo realizado (levantar una pesa, cargar un acumulador, etc.). Así pues, al quitar una restricción, inducimos un proceso en el cual se realiza trabajo y el sistema adquiere un nuevo estado de equilibrio con menos restricciones. Si deseamos restaurar la restricción necesitamos forzosamente comprimir el gas 1 a su volumen inicial V_1 y para ello hay que realizar trabajo sobre el sistema.

En el segundo ejemplo, figura 4.3, si quitamos o perforamos la membrana, la solución de azúcar se mezcla con el agua pura hasta alcanzar un estado final en el que la concentración de azúcar en el agua es uniforme y la presión es la misma. En este estado final sólo hay tres restricciones, la mecánica (p es constante), la térmica (θ es constante) y la química (C = const.), y el sistema sólo tiene tres grados de libertad. La remoción de la membrana induce un proceso durante el cual se produce trabajo y el sistema adquiere un estado final de equilibrio con una restricción menos. En este caso, el trabajo realizado se deriva de la existencia de una diferencia de concentraciones y es de naturaleza química.

En efecto, si tuviéramos que restaurar la restricción inicial habría que evaporar el agua hasta alcanzar la concentración deseada C_2 y condensar el agua evaporada que constituye la solución a $C_1 = 0$. Este proceso requiere de un gasto de energía que hay que suministrar al sistema.

En resumen, cuando un sistema cualquiera se encuentra en un estado caracterizado por un conjunto de restricciones, llamémoslo ξ_0, la remoción de una de ellas induce un proceso durante el cual el sistema realiza trabajo y alcanza un estado de equilibrio final con $\xi_o - 1$ restricciones. Si a partir de este estado se desea restaurar la restricción removida u *otra diferente*, se requiere de un proceso durante el cual se realice trabajo sobre dicho sistema.

Con base en esta discusión concluimos que en sistemas termodinámicos el concepto de trabajo está asociado a intercambios de energía en los cuales una diferencia de **variables intensivas** produce un cambio en las variables extensivas. Las primeras variables juegan el papel de la fuerza en la mecánica y las segundas el de desplazamiento. Esto sugiere proponer como una expresión para el trabajo termodinámico generalizado, la siguiente ecuación

$$d'W = \mathbf{F} \bullet d\lambda \tag{4.6}$$

donde **F** es una variable termodinámica intensiva que representa la fuerza macroscópica externa involucrada en la interacción y $d\lambda$ representa el cambio (infinitesimal) en la variable extensiva λ, representativo del cambio de estado correspondiente. A **F** se le llama **fuerza generalizada** y a λ **desplazamiento generalizado**. Es evidente, por otra parte, que no cualquier pareja de variables termodinámicas X, Y, una intensiva y otra extensiva, pueden combinarse para dar lugar a un trabajo termodinámico. En efecto, los requisitos que deberán imponerse, serán:

a) El producto **F** y λ debe tener dimensiones de energía.
b) El producto $\mathbf{F}d\lambda$ debe ser representativo de una interacción física.

Con respecto a esta condición es ilustrativo estudiar las diferentes formas de interacción de un sistema termodinámico con sus alrededores y establecer la forma adecuada para el trabajo, ejecutado por las fuerzas externas. Para ello vamos a considerar algunos sistemas típicos.

FLUIDO SUJETO A UNA PRESIÓN HIDROSTÁTICA UNIFORME

a) **Trabajo** pdV. Consideremos un fluido encerrado en un volumen V de forma geométrica arbitraria y sea A el área que encierra dicho volu-

men. Supongamos que la presión que los alrededores ejercen sobre esta superficie es uniforme y tiene un valor p_e. Consideremos una transformación infinitesimal durante la cual la frontera del sistema σ sufre una expansión a una cierta posición final A'. Sea ds un elemento de superficie frontera (recipiente) y dn el desplazamiento de este elemento en la dirección normal a dicha superficie (fig. 4.4). Si p es la presión que σ ejerce sobre sus alrededores, el trabajo realizado por σ contra sus alrededores al pasar de A a A' es:

$$\left(\int pds\right) dn$$

Es importante notar que para poder evaluar esta integral es necesario introducir dos hipótesis adicionales. Por una parte, tenemos que suponer que el proceso es cuasi estático para que todo estado intermedio sea un estado de equilibrio y la presión p esté definida, esto es, sea una variable termodinámica. Por otra parte, también es necesario suponer que no hay fuerzas disipativas (fricción) y poder así igualar los valores de ambas presiones ($p = p_e$). De no ser así, las presiones interna y externa tendrían que ser desiguales para sobreponerse a la fricción y el grado de desigualdad dependería de la dirección e intensidad de la propia fuerza de fricción. En estas condiciones, para un proceso cuasi estático y sin fricción $p = p_e$ y entonces

$$d'W = p \int dsdn = pdV. \tag{4.7}$$

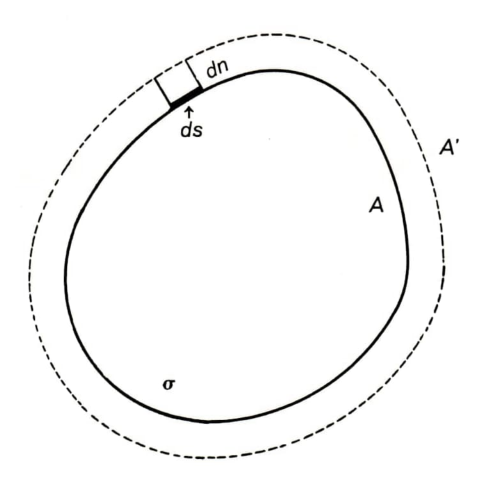


Figura 4.4

En general, la clase de procesos idealizados que tienen la característica de ser cuasi estáticos y ocurren sin fricción, se designan bajo el nombre de **procesos reversibles**. Estos procesos poseen la propiedad de que un cambio infinitesimal en las condiciones que permiten su evolución en una dirección, es suficiente para permitir que el proceso ocurra en dirección opuesta. Así pues, la ecuación (4.7) es válida *solamente* si el proceso es infinitesimal y reversible. Si la transformación es finita y ocurre entre dos estados con volúmenes V_i y V_f, respectivamente, el trabajo total realizado por σ contra sus alrededores será

$$W_{i\to f} = \int_{V_i}^{V_f} p dV. \tag{4.8}$$

Las expresiones correspondientes a (4.7) en una y dos dimensiones; es decir, el caso de un alambre sujeto a tensión (o un fluido unidimensional) y el de una membrana sujeta a cierta tensión superficial (o un fluido bidimensional), se pueden escribir de inmediato. Si $\mathscr{T}$ es la tensión a que está sujeto el alambre y dL la elongación, para un proceso reversible

$$d'W = \mathscr{T} dL \tag{4.9}$$

y para una membrana, si $\mathscr{L}$ es la tensión superficial y dA el incremento en la superficie

$$d'W = \mathscr{L} dA. \tag{4.10}$$

b) **Trabajo eléctrico y magnético**. Si $\vec{\mathscr{H}}$ es la intensidad de campo magnético y $\mathscr{M}$ la magnetización del medio, entonces el trabajo necesario para aumentar la magnetización de $\mathscr{M}$ a $\mathscr{M} + d\mathscr{M}$, es igual, en ausencia de histéresis, *a*

$$d'W = \vec{\mathscr{H}} \cdot d\vec{\mathscr{M}}. \tag{4.11}$$

Para un dieléctrico con polarización $\mathscr{P}$ y en presencia de un campo eléctrico $\vec{\mathscr{E}}$ tenemos que

$$d'W = \vec{\mathscr{E}} \cdot d\vec{\mathscr{P}} \tag{4.12}$$

es el trabajo necesario para aumentar la polarización de $\vec{\mathscr{P}}$ a $\vec{\mathscr{P}} + d\vec{\mathscr{P}}$. La expresión (4.11) será deducida en el capítulo 12, en tanto que la ecuación (4.12) se obtiene por un método similar.[1]

[1]Véase García-Colín, L. y Ponce, R.L., *Problemario de Termodinámica clásica*, Trillas, México, 1984, pág. 22.

c) **Trabajo químico**. El concepto de trabajo químico está ilustrado claramente en el segundo ejemplo de la sección anterior. Una diferencia en las concentraciones de dos sustancias presentes en una solución, genera un flujo de masa que tiende a uniformar su concentración en dicha solución. Si asociamos una energía potencial química a la fuerza que "impulsa" este flujo de masa, el trabajo químico se puede definir como lo requiere la ecuación (4.6).

Entonces, cuando en una mezcla (inclusive para una sustancia pura) de sustancias, la *i*-ésima de ellas sufre un incremento en su número de moles por la cantidad dn_i, aumentamos su energía potencial química por una cantidad proporcional a dn_i. El coeficiente de proporcionalidad, que no es otra cosa que la energía por mol de la sustancia, se llama **potencial químico** y se designa por μ_i. Luego entonces, la cantidad de trabajo necesaria para incrementar la energía potencial química por $\mu_i dn_i$ cuando i se incrementa en dn_i es igual simplemente a

$$d'W = \mu_i dn_i \tag{4.13}$$

que es positivo cuando el sistema absorbe trabajo que se traduce por un aumento en su energía potencial química y viceversa. A la ecuación (4.13) la designaremos **trabajo químico**.

De las consideraciones y ejemplos anteriores vemos que es posible adoptar la ecuación (4.6) como una definición de trabajo termodinámico bajo la condición de que el proceso infinitesimal involucrado sea reversible. Solamente en este caso la fuerza externa responsable de la interacción es idéntica a la variable intensiva correspondiente asociada al sistema.

Por último, es conveniente introducir en la definición de trabajo la convención usual de signos. Si $d\lambda > 0$, la interacción provoca un cambio positivo en el desplazamiento generalizado, entonces $d'W = Fd\lambda$ es positivo si el sistema recibe trabajo de sus alrededores, y negativo si cede trabajo. Con esta convención todas las formas de trabajo hasta ahora discutidas van acompañadas por un signo positivo, excepto el trabajo pdV. En efecto, en una expansión cuasi estática ($dV > 0$) el sistema *cede* trabajo a sus alrededores y, por tanto, $d'W > 0$. Entonces

$$d'W = -pdV. \tag{4.14}$$

Si en general un sistema intercambia energía de varios modos, cada uno representado por un trabajo que para un proceso infinitesimal y reversible es de la forma $Xd\,Y$, el trabajo total realizado por o sobre el sistema será

$$d'W = \sum_{i=1}^{n} X_i dY_i \tag{4.15}$$

que es la forma más general para expresar el trabajo macroscópico asociado a un proceso infinitesimal y necesariamente reversible. A las parejas de variables (X_i, Y_i) que aparecen en la ecuación (4.15) se les llama **variables conjugadas**.

Vamos ahora a estudiar algunas propiedades de $d'W$. Primero, queremos explicar el porqué de la "prima" en la diferencial de esta función (algunas veces denotada por dW). Para ello recurramos a un teorema del cálculo integral, a saber:

TEOREMA. Sean $a(x, y)$ y $b(x, y)$ (que interpretaremos como componentes de un vector **A** en el plano) junto con $\partial a/\partial y$, $\partial b/\partial x$ funciones continuas en una cierta región R del plano. Entonces, la integral de línea

$$\int_C (adx + bdy)$$

tomada a lo largo de una curva C en R, es independiente de la elección particular de C y su valor está determinado exclusivamente por los puntos inicial y final de la curva C, si y sólo si $adx + bdy$ es la diferencial exacta de una cierta función $\phi\,(x, y)$, esto es, existe ϕ en R tal que

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y = a \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x = b \tag{4.16a}$$

o bien

$$\mathbf{A} = \text{grad}\,\phi. \tag{4.16b}$$

DEMOSTRACIÓN. Que la condición es suficiente es trivial, porque en este caso

$$\int_C (adx + bdy) = \int_C \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x dy\right] = \int_1^2 d\phi = \phi_2 - \phi_1$$

$$\int_C (adx + bdy) = \phi\,(x_2, y_2) - \phi(x_1, y_1).$$

Que la condición es necesaria es un poco más complicado de demostrar. Puesto que, por hipótesis, la integral es independiente de la trayectoria, entonces podemos calcular su valor entre dos puntos cualesquiera de R, digamos P_0 y P, siguiendo una C arbitraria. Para P_0 fijo

$$\int_{(x_0,y_0)}^{(x,y)} (adx + bdy) = \phi\,(x, y) - \text{const.}$$

pues la integral sólo podrá depender de x y y. Ahora

$$\lim_{\substack{x \to x_0 \\ y \to y_0}} \int (a\,dx + b\,dy) = 0 = \lim_{\substack{x \to x_0 \\ y \to y_0}} \phi(x, y) - \text{const.}$$

$$\text{const.} = \phi(x_0, y_0)$$

y por lo tanto

$$\int_{P_0}^{P} (a\,dx + b\,dy) = \phi(x, y) - \phi(x_0, y_0).$$

Si ahora tomamos los puntos P y P_0 uno muy cercano al otro,

$$a\,dx + b\,dy = d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x dy$$

o dicho de otra forma

$$\mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = d\phi = (\text{grad } \phi) \cdot d\mathbf{s}$$

$$(\mathbf{A} - \text{grad } \phi) \cdot d\mathbf{s} = 0$$

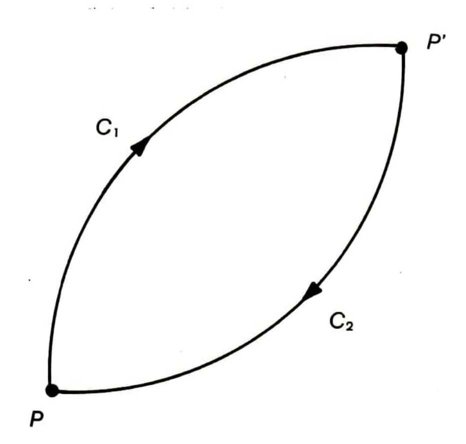
para toda $d\mathbf{s}$, por lo que

$$\mathbf{A} = \text{grad } \phi$$

COROLARIO. La integral de la línea

$$\int_C (a\,dx + b\,dy)$$

es independiente de la elección particular de C si y sólo si se anula sobre cualquier trayectoria cerrada en R



En efecto, integrando sobre la trayectoria cerrada $C_1 + C_2$,

$$\oint (adx + bdy) = 0 \tag{4.17}$$

$$\oint_{C1} (adx + bdy) + \oint_{C2} (adx + bdy) = 0$$

$$\oint_{C1} (adx + bdy) = - \oint_{C2} (adx + bdy) = \oint_{C2} (adx + bdy) \tag{4.18}$$

donde $\frown$ indica la integral de línea de P a P' por C_1, y $\smile$ la integral de línea de P' a P por C_2. Recíprocamente, si $\int_C (adx + bdy)$ es independiente, entonces podemos invertir los pasos y llegar de (4.17) a (4.18).

Regresemos ahora a la termodinámica. Sea $Z = Z(X, Y)$ una función de dos variables termodinámicas X y Y. La diferencial de Z será en general

$$dZ = M(X, Y)dX + N(X, Y)dY. \tag{4.19}$$

Para conocer la naturaleza de esta diferencial simplemente aplicamos el teorema arriba demostrado o su corolario. Si dZ cumple con el teorema, decimos que es una **diferencial exacta**. Entonces:

La condición necesaria y suficiente para que una forma diferencial sea exacta es que su integral de línea a lo largo de una curva en la región donde esté definida, sea independiente de la elección particular de dicha curva:

$$M(X, Y) = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \qquad N(X, Y) = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X$$

Como M y N son, por hipótesis, funciones continuas

$$\frac{\partial M}{\partial Y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial N}{\partial X} \tag{4.20}$$

La ecuación (4.20) es una condición necesaria y suficiente[2] para que una forma diferencial de dos variables del tipo (4.19) sea exacta. Si dZ es exacta, decimos entonces que $Z(X, Y)$ es una **función de punto**; es decir, el valor que toma en un punto dado de su región de definición R, es independiente de la forma como alcancemos dicho punto. Con este

[2]La suficiencia, en este caso, no es trivial de obtener, por ejemplo, véase R. Courant, *Differential and Integral Calculus*, Interscience Publ. Co., Nueva York, 1952, vol. II, cap. V.

resultado podemos caracterizar toda variable termodinámica, exigiendo que sea función de punto.

Esta condición nos permite caracterizar, sin lugar a dudas, cuándo una función es o no una variable termodinámica. Aquellas funciones que no sean de punto, es decir, cuyas diferenciales sean *inexactas*, no son variables termodinámicas y, por lo tanto, *no* pueden utilizarse para describir los estados de equilibrio de sistemas termodinámicos.

LEMA. El trabajo ejecutado o absorbido por un sistema dado no es una diferencial exacta.

En efecto, consideremos un par de coordenadas conjugadas cualesquiera X y Y y seleccionemos arbitrariamente dos estados (X_1, Y_1), (X_2, Y_2). Calculemos el trabajo necesario para llevar al sistema de 1 a 2 por tres trayectorias distintas I, II y III (véase la fig. 4.5). Entonces

$$W_I = \int_{(I)} X \cdot dY = X_1(Y_2 - Y_1) + \text{cero} = \text{área bajo la curva 1-3}$$

$$W_{II} = \int_{(II)} X \cdot dY = \frac{(Y_2 - Y_1)(X_2 - X_1)}{2} + X_1(Y_2 - Y_1)$$

$$= \text{área } \Delta\, 123 + \text{área bajo curva 1-3}$$

$$W_{III} = \int_{(III)} X \cdot dY = X_2(Y_2 - Y_1) = \text{área bajo la curva 4-2.}$$

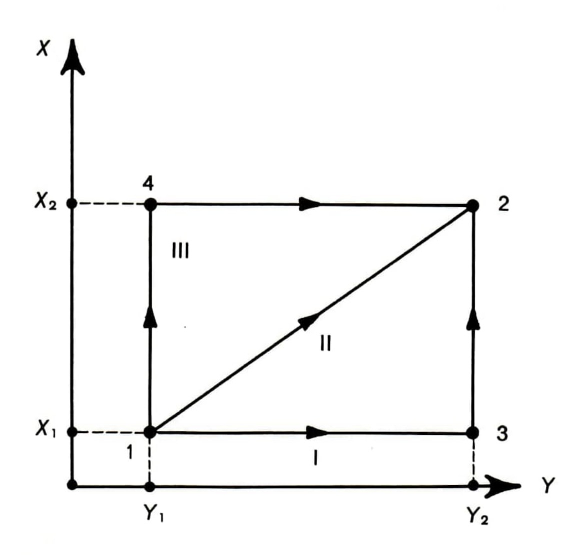


Figura 4.5

Claramente

$$W_I \neq W_{II} \neq W_{III}$$

Luego, dW es inexacta. A toda diferencial de una función inexacta la denotaremos por d'.

Si tomamos una trayectoria arbitraria en un espacio de estados X —Y entre dos puntos cualesquiera P_1 y P_2, la cual representa un proceso casi estático entre ambos estados del sistema en cuestión [sólo entonces podemos hablar de trayectoria], tendremos que

$$d'W = XdY$$

representa el trabajo efectuado *sobre* el sistema por una fuerza externa X.

El trabajo total realizado sobre el sistema está dado simplemente por el área bajo la curva en cuestión.

Si el proceso es cíclico, es decir, el sistema regresa a su estado inicial, puede hacerlo por una trayectoria diferente, digamos II en la figura 4.6. En este caso el trabajo total realizado por los alrededores sobre el sistema es simplemente el área limitada por las curvas I y II.

$$\oint XdY = (\text{área bajo curva I}) - (\text{área bajo curva II}) = \text{área del ciclo}$$

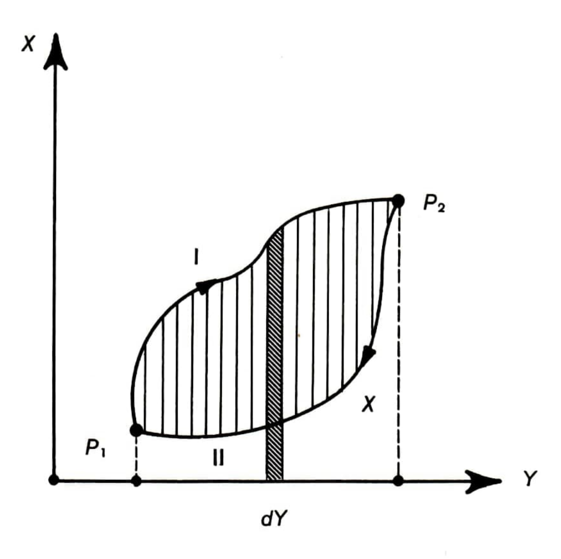


Figura 4.6

el signo es positivo si el ciclo se recorre en sentido de las manecillas del reloj y negativo cuando se recorre en sentido opuesto. Como en general la integración analítica del trabajo realizado por o sobre un sistema es complicada, ya que se requiere conocer X como función de Y, se necesita de la forma analítica de la ecuación de estado; en la práctica se mide esta área geométricamente, de allí que a este diagrama se le llame **diagrama indicador**. El valor numérico del área del ciclo es igual, en magnitud, al trabajo realizado por o sobre el sistema.

DEFINICIÓN. *Un proceso (o transformación)* **isocórico** *es aquel para el cual el trabajo total realizado por o sobre el sistema es igual a cero, esto es,* $d'W = 0$ en toda la trayectoria.

De esta definición se sigue que si $dY = 0$ para una transformación dada, la transformación es isocórica. Pero lo recíproco no necesariamente es cierto, pues existen transformaciones que son isocóricas, pero para las cuales $dY \neq 0$.

EJEMPLO. Consideremos un gas encerrado en un recipiente de paredes rígidas, de manera que ocupe un volumen V del recipiente y esté separado de V' por una membrana perforable (fig. 4.7). Supongamos que la membrana se perfora y el gas se deja expandir libremente hasta ocupar todo el volumen $V + V'$. Claramente, en este proceso $d'\ W$ no es posible escribirlo como pdV pues no es cuasi estático, pero hay un cambio en el volumen del sistema. Ahora bien, que el proceso es isocórico es inmediato, pues el desplazamiento de las fronteras del sistema $d\lambda \equiv 0 \therefore$ $d'W = 0$, y el trabajo total realizado por el gas contra los alrededores es cero. Este proceso se conoce como **expansión libre de un gas**.

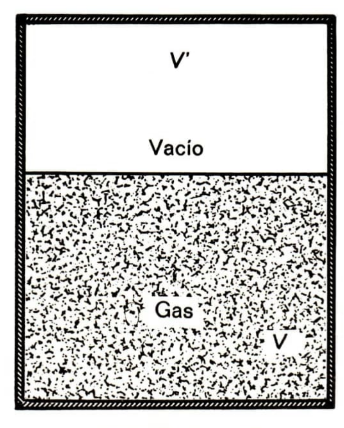


Figura 4.7

Para terminar con las propiedades del trabajo, es conveniente hacer notar que la integración de la ecuación

$$W_{i \to f} = \int_{Y_i}^{Y_f} X dY \tag{4.21}$$

puede realizarse numéricamente utilizando tanto la forma para dY que se obtiene de la ecuación de estado, como las relaciones entre los diversos coeficientes diferenciales en la forma indicada en el capítulo anterior.

Así, por ejemplo, para un sistema químico que sufre un proceso entre dos estados, el trabajo total puede escribirse, de (4.8) y (3.11*b*), como sigue

$$W_{i \to f} = \int_{i}^{f} pV(-\varkappa dp + \beta d\theta). \tag{4.22}$$

De los datos experimentales para la ecuación de estado, para $\varkappa$ y β es posible integrar (4.22) en forma numérica. En algunos casos el problema se simplifica más, por ejemplo, si en (4.22) el proceso es *isobárico*, esto es, la presión se mantiene constante

$$W_{i \to f} = p \int_{\theta i}^{\theta f} V\beta d\theta. \tag{4.23}$$

O bien, si el proceso es *isotérmico*, θ es constante y en este caso

$$W_{i \to f} = -\int_{pi}^{pf} pV\varkappa dp. \tag{4.24}$$

Para un sólido o un líquido, en intervalos de presión no muy grandes, el volumen es sustancialmente constante y $\varkappa$ puede sustituirse por su valor promedio, en cuyo caso

$$W_{i \to f} = -\frac{V\bar{\varkappa}}{2}(p_f^2 - p_i^2) \tag{4.25}$$

para un proceso isotérmico.

PROBLEMAS

4.1.

a) Demuéstrese directamente, usando la ecuación de estado, que $d'W$ es una diferencial inexacta para un gas ideal.

b) Hágase lo mismo para un alambre en tensión $\mathcal{T} = k(L - L_0)$.

4.2.

a) Calcúlese la expresión para el trabajo isotérmico realizado por un gas ideal y,

b) Para un proceso isobárico.
c) Si definimos un proceso isométrico como aquél para el cual $dV = 0$ en todo intervalo diferencial del proceso, ¿cuánto vale el trabajo realizado por el gas?

4.3. Supongamos que un gas sufre una expansión de un estado inicial para el cual $p = 10$ atm y $V = 0.5$ m^3 siguiendo una trayectoria

$$pV^{2/3} = \text{const.}$$

Calcúlese el trabajo necesario para expandir este gas de dicha presión $p = 10$ atm a una presión $p = 2$ atm [1 atm = 1.013×10^5 *nt*/m^2].

4.4. El tubo en *J*, de sección constante, mostrado en la figura 4.8 contiene aire a la presión atmosférica. La altura barométrica es h_0. Si vertemos mercurio por el extremo abierto, el aire quedará atrapado en el extremo cerrado. ¿Cuál es la altura de la columna de mercurio en el extremo cerrado cuando el extremo abierto está lleno de mercurio?

a) Supóngase que el proceso es isotérmico y que el aire se comporta como un gas ideal. Despréciense efectos de curvatura.
b) Calcúlese el trabajo realizado por el mercurio para comprimir el aire.
c) Como un ejemplo numérico, supóngase $h_0 = 586$mm de Hg; $h_1 = 25$ cm; $h_2 = 100$ cm.

4.5. La ecuación de estado de una sustancia elástica es

$$\mathcal{T} = K\theta\left[\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right]$$

donde K = const. y $L_0 = L_0(\theta)$. Calcúlese el trabajo necesario para estirar el sistema, isoterma y cuasi estáticamente de $L = L_0$ a $L = 2L_0$.

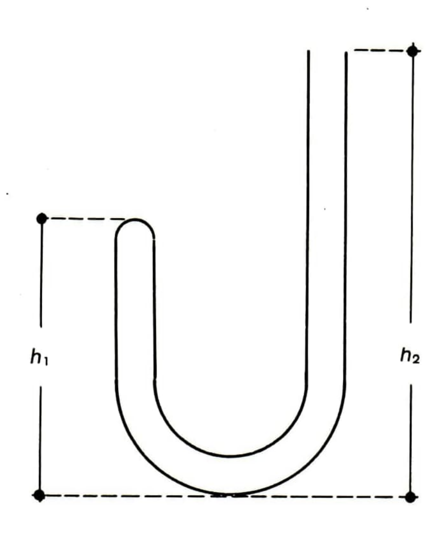


Figura 4.8

4.6. Encuéntrense las restricciones y los correspondientes grados de libertad de los siguientes sistemas:

a) Una celda electroquímica.
b) Un recipiente que contiene hidrógeno, oxígeno y vapor de agua en ausencia de un catalizador.
c) Un gas paramagnético en presencia de un campo magnético externo y en contacto con sus alrededores.

4.7. Un sólido magnético obedece la llamada ecuación de Curie

$$\mathscr{M} = \frac{a}{\theta}\mathscr{H}$$

donde a = const. Calcúlese el trabajo necesario para magnetizar una muestra de un sólido tal desde $\mathscr{M} = 0$ hasta un valor arbitrario, si θ = const.

5

El concepto de energía y la primera ley de la termodinámica

Como señalamos en el capítulo anterior, la remoción o restauración de una restricción implica la existencia de un proceso en el cual el sistema realiza o recibe trabajo de sus alrededores, respectivamente. Debido a que el trabajo es una forma de energía y el principio de conservación de la energía tiene, hasta el presente, validez universal, surge la pregunta de cómo hacer consistente este cambio de energía con dicho principio de conservación. Esto nos lleva de manera directa al segundo problema planteado en el capítulo anterior, o sea, ante los métodos de la termodinámica cualquier sistema se presenta como una *caja negra* de la cual tenemos que definir su energía. Enfatizamos la analogía con la caja negra ya que no podemos hacer uso de modelos microscópicos del sistema. Entonces, tendremos que proceder experimentalmente para poder resolver el problema y de nuevo apelamos a la intuición originada en una analogía con la mecánica clásica. Recordemos que la ecuación (4.5*b*) establece que la energía mecánica total de un sistema conservativo no se altera a menos que una fuerza externa que actúe sobre él le comunique cierta cantidad de trabajo.

Podemos pensar que, desde el punto de vista macroscópico, un sistema encerrado entre paredes adiabáticas es el análogo de un sistema mecánico conservativo; entonces, es posible estudiar desde el punto de vista experimental cómo se comporta dicho sistema ante la interacción con fuerzas externas que le comuniquen cierta cantidad de trabajo. Estas experiencias fueron iniciadas por Joule en 1843 y consisten esencialmente en lo siguiente:

Una masa conocida de agua se coloca en un calorímetro rodeado de aislantes térmicos (paredes adiabáticas). A través de esas paredes se introduce un dispositvo mediante el cual pueda comunicarse al agua una cantidad conocida de trabajo. Originalmente, Joule utilizó un sistema de aspas fijas a un eje que se hacía girar, dejando caer un cuerpo de masa conocida a una distancia fija (véase la fig. 5.1). El cuerpo se unía al eje a

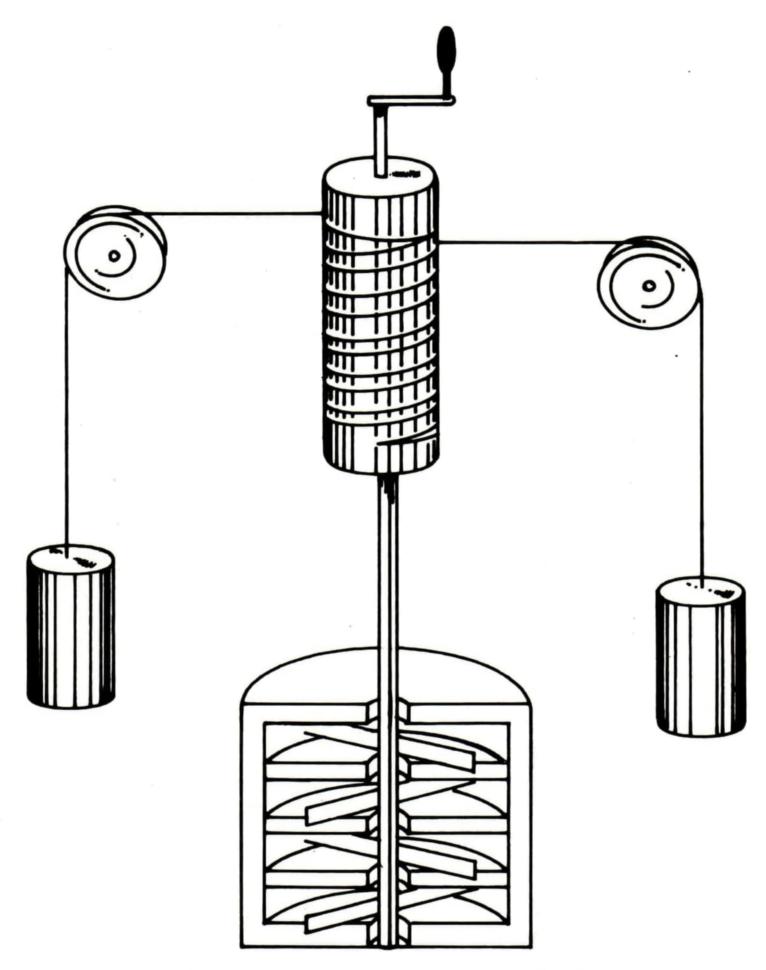


Figura 5.1. Aparato de Joule.

través de una cuerda, pasando por una polea. Como la torca $\mathscr{T}$ ejercida sobre el eje es conocida y el ángulo de giro α puede medirse, el trabajo neto cedido por el dispositivo al agua, $\mathscr{T}\alpha$ es calculable. Un termómetro sumergido en el líquido sirve para registrar el incremento en la temperatura del mismo, es decir, el cambio de estado. Sin embargo, esta misma cantidad de trabajo puede comunicarse al agua haciendo pasar una corriente eléctrica i a través de una resistencia conocida R por un tiempo determinado t (métodos eléctricos), o bien usando otros métodos, magnéticos, químicos, etc.

El resultado de estas experiencias es que el cambio de estado provocado en el agua al cederle una misma cantidad de trabajo, es el mismo

independientemente de la naturaleza del dispositivo (mecánico, eléctrico, etc.) que se haya utilizado para producir dicho trabajo. Así pues, en el espacio de estados del sistema, siendo para el caso del agua (V, θ) el más adecuado y para un estado inicial fijado de antemano, se encuentra que, en las condiciones prescritas, el estado final alcanzado al comunicarle cierta cantidad de trabajo, es el mismo. Si los procesos mediante los cuales se le cede trabajo al sistema fuesen cuasi estáticos, podríamos graficar sus trayectorias en el espacio de estados y todas ellas tendrían el mismo punto terminal.

Si acordamos en llamar trabajo adiabático al trabajo realizado por o sobre un sistema adiabáticamente aislado de sus alrededores, las experiencias anteriores permiten concluir que para aquellos (unos cuantos) sistemas en que los resultados mencionados se han comprobado, la siguiente aseveración es válida:

Si el estado de un sistema adiabático se cambia mediante la transferencia de trabajo con sus alrededores, la cantidad de trabajo requerida depende solamente de los estados final e inicial y no del dispositivo que produzca el trabajo, ni de los estados intermedios por los cuales pasa el sistema.

A modo de poder afirmar que este resultado es válido para cualquier sistema termodinámico, habría que verificar su validez en cada caso particular. Esto, sin embargo, no se ha hecho, a pesar de lo cual una multitud de resultados que pueden deducirse de él, supuesta su validez, concuerdan con el experimento. En esencia, éste es el contenido de la primera ley de la termodinámica, a saber, *postular* que el enunciado anterior es válido para *cualquier* sistema termodinámico.

Como una consecuencia inmediata de esta ley podemos establecer una definición operacional de la llamada **energía interna** del sistema, que denotaremos por U. En efecto, si dW_{ad} representa el trabajo adiabático transferido al (o por el) sistema en una porción infinitesimal del proceso, entonces la integral

$$\int_i^f dW_{ad}$$

no depende de la trayectoria y, por tanto, es función solamente de los estados inicial i y final f. Definimos una función U tal que $U_f - U_i$ sea numéricamente igual al trabajo adiabático total transferido entre el sistema y sus alrededores. Entonces

$$U_f - U_i \equiv \int_i^f dW_{ad} = W_{ad}. \tag{5.1}$$

Con esta definición de la energía interna el signo de ΔU queda determinado por la convención prescrita para W. Así pues, el sistema realiza trabajo ($W < 0$) sobre sus alrededores a expensas de su energía interna que en este caso disminuye ($\Delta U < 0$) y recíprocamente. Conviene hacer notar que la energía interna U es una función de estado, esto es, depende solamente de las coordenadas que caracterizan a un estado del sistema en su espacio de estados.

Finalmente, es pertinente hacer notar que en el contenido de esta primera ley está implícita la duda acerca de la posibilidad de alcanzar o no un estado de un sistema por medios adiabáticos. Según veremos, como consecuencia de la segunda ley esto puede no ser posible en una dirección, digamos de i a f, pero de ser este el caso el proceso inverso ($f \rightarrow i$) puede ocurrir y en un número infinito de maneras. Como para la determinación de ΔU no importa la "dirección " del proceso, esta dificultad es, por el momento, irrelevante.

Conviene ilustrar este punto mediante un ejemplo concreto, un proceso de expansión reversible en un gas, que tiene una trayectoria como la mostrada en la figura 5.2 y corresponde a una expansión (o compresión) adiabática. Suponemos que el gas está inicialmente en un estado caracterizado por el punto P_0. Los cuatro procesos posibles que pueden concebirse para este gas corresponden a valores T y V tales que si T_1 y V_1 respresentan el estado final

a) $T_1 < T_0$, $V_1 > V_0$
b) $T_1 > T_0$, $V_1 < V_0$
c) $T_1 > T_0$, $V_1 > V_0$
d) $T_1 < T_0$, $V_1 < V_0$

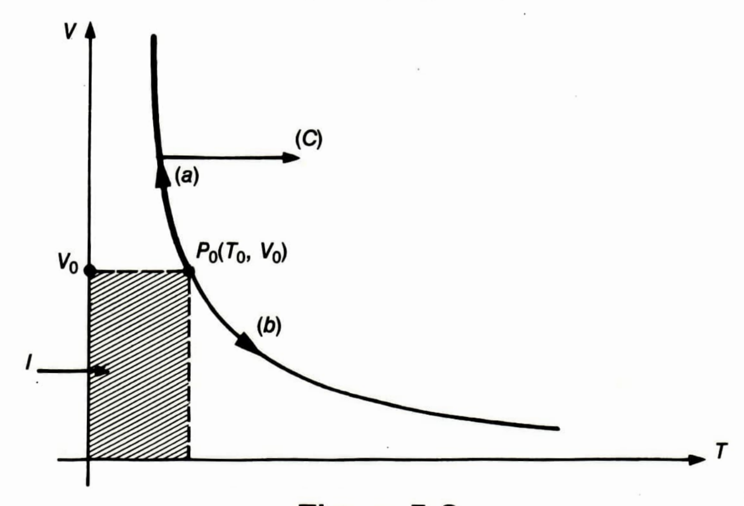


Figura 5.2

Los procesos *a*) y *b*) siempre son posibles pues corresponden a una expansión y una compresión adiabáticas, respectivamente. El proceso *c*)se podría concebir primero como una expansión (*a*) y después como un aumento de temperatura por agitación mecánica (fricción). El proceso *d*) es imposible y la región I contiene a los estados inaccesibles al gas a partir de P_0 por medio de procesos adiabáticos.

La ecuación (5.1) define la energía interna del sistema termodinámico en cuestión. Una vez que se haya escogido un estado estándar al cual se le asigne un valor fijo de U, digamos U_0 (¡que puede tomarse igual a cero!), el valor de U para cualquier otro estado de equilibrio del sistema podrá calcularse a través de (5.1). Sin embargo, debe quedar claro que el *valor absoluto* de U siempre quedará indeterminado hasta una constante aditiva, lo cual es irrelevante, pues en la práctica siempre medimos diferencias de energías. Tenemos, pues, un

LEMA. La energía de un sistema está determinada hasta una constante arbitraria. En efecto, sean 0 y 0′ dos estados estándar cualesquiera tales que $U_0 = 0$, $U_0' = 0$. Sea A un estado de equilibrio del sistema, y U_A y U'_A las energías medidas con respecto a 0 y 0′, respectivamente. Entonces, por (5.1)

$$U_A = (W_{ad})_{0A} \qquad U'_A = (W_{ad})_{0'A}$$

pero siempre podemos escoger la trayectoria $0'A$ pasando por 0, en cuyo caso

$$\begin{aligned}(W_{ad})_{0'A} &= (W_{ad})_{0'0} + (W_{ad})_{0A} \\ &= (W_{ad})_{0'0} - U_A\end{aligned}$$

luego entonces

$$U_A - U'_A = -(W_{ad})_{0'0} = \text{const.} \tag{5.2}$$

lo cual demuestra que el valor de U_A depende de la selección de 0.

Debe decirse una palabra más acerca de U. Hemos definido esta energía en forma macroscópica de acuerdo con la ecuación (5.1), pero esta energía contiene (o es igual) a la suma de las energías de todas las partículas que forman al sistema. *U no contiene* términos como la energía traslacional del centro de masa o la energía potencial del cuerpo en sí, ni la energía de rotación de todo el sistema tomado como un cuerpo rígido, etc. El valor de U está ligado a la naturaleza microscópica del sistema y su determinación es necesario hacerla por medios macroscópicos,

ya que las propiedades de cada una de las moléculas nos son inasequibles. Por esta razón se le denomina *energía interna* del sistema.

Podemos entonces resumir la primera ley de la siguiente manera: para todo sistema termodinámico contenido en un recipiente de paredes adiabáticas, que sufre un proceso durante el cual intercambia con los alrededores una cantidad de trabajo W, el cambio en su energía interna ΔU es igual a dicha cantidad de trabajo, esto es:

$$\boxed{\Delta U = W_{ad}} \tag{5.3}$$

Esta ecuación, y por tanto, la primera ley, establece la existencia de la variable **energía interna**, U.

Sin embargo, para aquellos procesos en que no se cumpla la ecuación (5.3) es necesario, si no se quiere descartar el principio de la conservación de la energía, admitir la existencia de otros modos no mecánicos a través de los cuales un sistema pueda intercambiar energía con sus alrededores.

EJEMPLO. Elevar la temperatura de una masa de agua de θ_A a θ_B por fricción o por calentamiento directo con un mechero. Si en este caso admitimos que es válido el principio de la conservación de la energía, entonces debemos admitir, puesto que el cambio de estado es el mismo, que la energía trasmitida al agua por fricción es la misma que se trasmite por el mechero en una forma no mecánica. A esta energía, trasmitida por medios no mecánicos, la llamaremos **calor**.

De manera que si en un sistema térmicamente aislado se efectúa un proceso en el cual el sistema absorbe una cantidad de trabajo $+W$ de sus alrededores, se satisface la ecuación (5.3), esto es

$$\Delta U - W_{ad} = 0. \tag{5.4}$$

Sin embargo, si el mismo proceso ocurre cuando el proceso no es adiabático, en general el miembro derecho es diferente de cero, porque puede intercambiarse energía en forma de calor. Entonces

$$\Delta U - W = Q. \tag{5.5}$$

De las ecuaciones (5.3) y (5.5) obtenemos que

$$\boxed{Q \equiv W_{ad} - W} \tag{5.6}$$

donde Q, el calor, está expresado en unidades de energía. Vemos entonces que en realidad la ecuación (5.6) no es más que la definición termodinámica de calor.

Físicamente, Q es la cantidad de energía que el sistema recibe en otras formas distintas de trabajo mecánico. En efecto, ΔU debe ser igual a la cantidad de energía total que el sistema recibe de sus alrededores. De (5.5)

$$\Delta U = W + Q. \tag{5.7}$$

En esta ecuación, Q representa la energía absorbida o cedida por el sistema en forma de calor, en tanto que W es el trabajo que los alrededores reciben del sistema o ceden al mismo.[1]

Es importante señalar que este resultado expresa el principio de conservación de la energía como consecuencia de las definiciones de U y Q. En otras palabras, hemos recurrido a la validez de este principio para obtener los conceptos de energía interna y de calor, de manera que *no* puede afirmarse que esta ecuación expresa el contenido de la primera ley de la termodinámica. Dicha ley está constituida con base en el postulado que nos permite asociar a todo sistema termodinámico una energía interna de acuerdo con las reglas expuestas en las ecuaciones (5.1) y (5.2).

Para un proceso infinitesimal reversible, en el cual las variables cambian por una cantidad infinitesimal

$$dU = d'Q + \sum_{i=1}^{n} X_i dY_i. \tag{5.8}$$

Este resultado muestra claramente que $d'Q$ es una diferencial inexacta.

Para un sistema en el que sólo ocurre trabajo pdV,

$$dU = d'Q - pdV. \tag{5.9}$$

Para procesos cíclicos, $\Delta U = 0$

$$W + Q = 0. \tag{5.10}$$

En un proceso cíclico el trabajo realizado por el sistema es igual al calor absorbido por él.

Ahora demostraremos que las definiciones termodinámica y calorimétrica de calor son equivalentes. Recordemos que una caloría generalmente se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua a presión atmosférica de 14°C a 15°C.

[1]La convención de signos que adoptaremos para Q es considerarlo como positivo cuando es absorbido por el sistema y negativo cuando es cedido por él.

Consideremos una masa de m gramos de agua a 14°C. Sean ΔU_c y W_c los cambios en la energía interna del agua y el trabajo realizado por ella, respectivamente, al elevar su temperatura a 15°C.

Tomemos ahora un sistema arbitrario σ que sufre un proceso dado. Para medir la cantidad de calor que σ intercambia con sus alrededores lo ponemos en contacto con el calorímetro conteniendo m g de H_2O a 14°C. m se escoge de manera que al terminar el proceso la temperatura final sea de 15°C. Consideremos el sistema compuesto calorímetro y σ, que aislamos térmicamente del exterior. Entonces, para el proceso ocurrido en este sistema compuesto, tenemos que, de acuerdo con la ecuación (5.4)

$$\Delta U - W = 0$$

donde

$$\Delta U = \Delta U_\sigma + \Delta U_c$$

$$W = W_\sigma + W_c.$$

Por tanto

$$\Delta U_\sigma - W_\sigma = -(\Delta U_c - W_c)$$

$$= -m(\Delta u_c - w_c). \qquad (5.11)$$

Pero $\Delta U_\sigma - W_\sigma = Q_\sigma$ es la cantidad de calor que el sistema σ recibe (o cede) al calorímetro, entonces

$$Q_\sigma = -m(\Delta u_c - w_c) \qquad (5.12)$$

luego, Q_σ es proporcional a la masa m de agua en el calorímetro.

Por otra parte, el miembro derecho de la ecuación (5.12) representa las m calorías necesarias para elevar la temperatura del agua 1°C. Entonces

$$Q_\sigma = -m\,(\text{calorías}).$$

Este resultado expresa que durante el proceso que ocurrió en el sistema σ, éste liberó Q_σ unidades de calor que son, en calorías, las necesarias para elevar la temperatura del agua (¡m gramos!) en el calorímetro, 1°C. Entonces, concluimos que la cantidad de calor Q_σ expresada en unidades de energía y en unidades calorimétricas, son proporcionales entre sí. Las definiciones termodinámica y calorimétrica de calor son

entonces equivalentes, y experimentalmente se obtiene que el factor de conversión para pasar de unas unidades a otras, el cual se designa por J y recibe el nombre de **equivalente mecánico del calor**, tiene como valor

$$J = 4.182 \text{ joules/caloría} \qquad \text{q.e.d.}$$



Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica

En este capítulo consideraremos algunas aplicaciones de la primera ley de la termodinámica, la cual establece que para un proceso que ocurre en un sistema dado

$$\Delta U - W = Q \tag{5.5}$$

o bien, si el proceso es infinitesimal

$$dU = d'Q + d'W. \tag{6.1}$$

Es conveniente poner énfasis en el hecho de que (6.1) es válida para cualquier proceso infinitesimal que tenga lugar en el sistema en cuestión. Sin embargo, desde el punto de vista analítico, (5.5) y (6.1) dejan mucho que desear, pues tanto Q como W no son funciones de punto, es decir, sus diferenciales, que aparecen en el miembro derecho de (6.1), son inexactas. Sin embargo, para procesos reversibles, y solamente para éstos, $d'W$ se puede relacionar con las variables de estado del sistema a través de la ecuación (4.15), y entonces $d'Q$ se convierte en un coeficiente diferencial relacionando variables de estado del sistema, sin que esto afecte su propiedad de ser inexacta. Así pues, para procesos infinitesimales y reversibles

$$dU = d'Q + \sum_{i=1}^{n} X_i dY_i. \tag{5.8}$$

Esta ecuación permite calcular la cantidad de calor absorbida o cedida por un sistema termodinámico cuando éste sufre un proceso cuasi estático que cambie la energía interna del sistema por dU y sus variables extensivas por dY_i ($i = 1,..., n$).

Una de las cantidades más importantes que se utiliza para estudiar las propiedades térmicas de un sistema dado σ, es la llamada **capaci-**

dad calorífica que se define como el cociente entre la cantidad de calor que es necesario ceder al sistema para que su temperatura aumente por $d\theta$ y el incremento mismo. Entonces, llamando C a esta capacidad calorífica, logramos que

$$C = \frac{d'Q}{d\theta} = \frac{dU - \sum_{i=1}^{n} X_i dY_i}{d\theta}. \tag{6.2}$$

Claramente, existe una infinidad de valores de C, para un sistema dado, ya que $d'Q$ depende de la naturaleza del proceso por ser una diferencial inexacta. Numéricamente, $0 < C < \infty$.

En este caso de sistemas simples; es decir, aquellos para los cuales $n = 1$ en la ecuación (6.2), la capacidad calorífica toma una forma muy simple

$$C = \frac{dU - XdY}{d\theta}. \tag{6.3}$$

En general, el proceso mediante el cual se incrementa la temperatura, suele ocurrir a X o a Y constantes. Se definen entonces las respectivas capacidades caloríficas como

$$C_X \equiv \left(\frac{d'Q}{d\theta}\right)_X = \left(\frac{dU - XdY}{d\theta}\right)_X \tag{6.4a}$$

y

$$C_Y = \left(\frac{d'Q}{d\theta}\right)_Y = \left(\frac{dU}{d\theta}\right)_Y = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_Y \tag{6.4b}$$

y en general, $C_X = C_X(X, \theta)$ y $C_Y = (Y, \theta)$.

A las cantidades

$$c_X = \frac{C_X}{m}, \; c_Y = \frac{C_Y}{m} \tag{6.5a}$$

$$c_X^* = \frac{C_X^*}{\nu}, \; c_Y^* = \frac{C_Y^*}{\nu} \tag{6.5b}$$

donde m es la masa del sistema y ν el número de moles, se les llama **calores específicos** y **calores específicos molales**, respectivamente. Hay que hacer notar que estos calores específicos son propiedades intensivas del sistema en cuestión.

En el caso de sistemas químicos, las ecuaciones (6.4) y (6.5) con $X = p$ y $Y = V$, dan lugar a las definiciones de capacidades caloríficas, calo-

res específicos y calores específicos molales a presión y volumen constantes, respectivamente. Como es bien conocido, estas cantidades son muy importantes en el estudio de las propiedades térmicas de líquidos, sólidos y gases.

Debido al papel tan importante que juegan estas propiedades termodinámicas en las aplicaciones prácticas, conviene hacer un resumen más o menos detallado del tipo de información experimental, en algunos casos justificado por modelos microscópicos, del que disponemos en la actualidad.

Para gases monatómicos como son los gases nobles, el vapor de mercurio, la plata, etc., $c_V^* = \frac{3}{2}\mathscr{R}$ para cualquier valor de la temperatura.

Para gases diatómicos como el H_2, O_2, N_2, CO, HD, etc., c_V^* es una función de la temperatura, como se muestra cualitativamente en la figura 6.1. La caída de $c_V^*/\mathscr{R}$ de $\frac{5}{2}$ a $\frac{3}{2}$ sólo se ha observado en H_2, D_2, y HD, pues sólo para estos gases Θ_r, la temperatura característica de cada gas a la cual teóricamente se produce, es mayor que la temperatura de licuefacción. La temperatura Θ_ν es del orden de 10^3 K, por lo general mayor que la temperatura de disociación de la molécula. Así pues, en el intervalo de temperatura ordinario $c_V^*/\mathscr{R} \cong \frac{5}{2}\mathscr{R}$ para la mayor parte de los gases diatómicos.

Para gases poliatómicos como el NH_3, CO_2, H_2O, hidrocarburos de bajo peso molecular, etc., c_V^* es una función de la temperatura y es mayor o igual a $\frac{5}{2}\mathscr{R}$ para cualquier θ. Tanto para estos gases como para los líquidos de los que se carece de modelos microscópicos que permitan la deducción teórica de calores específicos, se suelen emplear formas polinomiales del tipo general

$$C_p = a + b\theta + c\theta^2 + d\theta^3 + \ldots$$

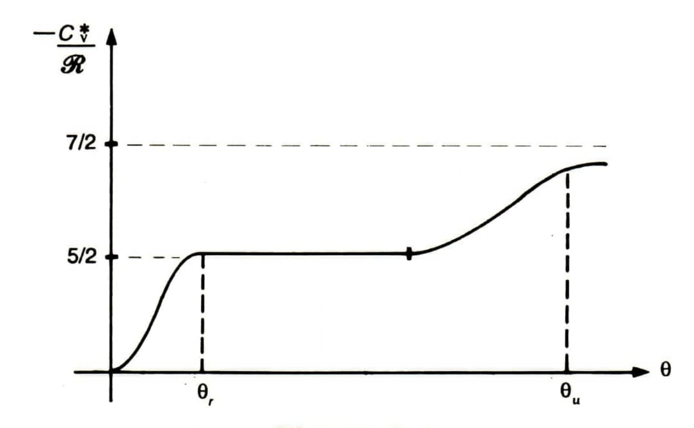


Figura 6.1

para representar el calor específico a presión constante, válidas en intervalos restringidos de la temperatura y donde *a*, *b*, *c*, *d*, etc., son constantes características de cada fluido.

En general, se encuentra también que para todos los gases $c_P^* - c_V^* \cong \mathscr{R}$, cumpliéndose la igualdad para los gases monatómicos, para todo valor de la temperatura. También, se sabe que tanto c_V como c_p son únicamente funciones de la temperatura, para todos los gases.

En el caso de sólidos cristalinos la dependencia de $c_V^*/\mathscr{R}$ respecto de la temperatura está ejemplificada en la figura 6.2. A bajas temperaturas las vibraciones de la malla cristalina (fonones) producen una contribución proporcional a θ^3 (Debye), y los electrones de conducción otra proporcional a θ, de manera que

$$\frac{c_V^*}{\theta} = a + A\,\theta^2$$

fórmula que concuerda satisfactoriamente con los resultados experimentales. Para cada sólido existe una temperatura característica Θ_D en relación con la cual $c_V^*/\mathscr{R}$ tiende al valor de 3, resultado propuesto empíricamente por Dulong y Petit a mediados del siglo pasado. Es conveniente hacer notar que un intervalo realista en el cual varía Θ_D es de $85 \leq \Theta_D \leq 1850\,K$; esto es, hay sólidos cristalinos que aun a temperaturas relativamente altas no satisfacen la regla empírica de Dulong y Petit.

Más adelante estudiaremos otros tipos de capacidades térmicas, sobre todo en conexión con la termodinámica de sistemas magnéticos.

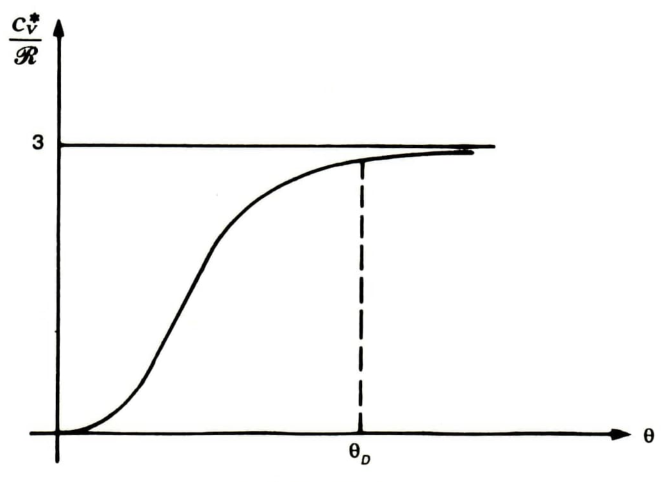


Figura 6.2

ENERGÍA INTERNA DE LOS GASES

A fin de calcular la capacidad calorífica, cuya definición se enunció en el párrafo anterior, es necesario conocer tanto la ecuación de estado involucrada en el cálculo de $d'W$, como la ecuación que relacione la energía interna del sistema con las variables independientes escogidas para representar sus estados de equilibrio. Los problemas que se presentan para conocer la forma analítica de esta última ecuación son de características similares a los discutidos en conexión con la ecuación de estado y sería inútil repetirlos. Sin embargo, para el caso particular de los gases, es posible obtener mayor información acerca de la naturaleza de esta ecuación, mediante el experimento de Joule-Gay-Lussac. Nótese, al respecto, que para tener una definición precisa de gas ideal es necesario tener un experimento más que permita correlacionar su energía interna con las otras variables de estado.

El experimento es el siguiente. En un calorímetro aislado térmicamente de los alrededores, una masa conocida de agua se encuentra en equilibrio con un dispositivo formado por dos recipientes conectados entre sí mediante una válvula; uno, conteniendo un gas a cierta presión y el otro, estando al vacío (véase la fig. 6.3).

Cuando se abre la válvula que conecta a los dos recipientes el gas fluye libremente hacia B hasta ocupar el volumen $V_A + V_B$. Si esperamos hasta que se alcance el nuevo estado de equilibrio, observaremos que la lectura en el termómetro ha sufrido sólo una variación insignificante, implicando que el flujo de calor entre el gas y el agua fue casi nulo en la expansión.

Si aplicamos la primera ley al proceso, obtenemos

$$\Delta U - W \cong 0$$

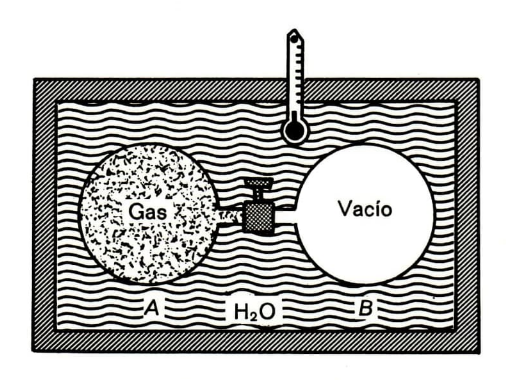


Figura 6.3

puesto que $Q \cong 0$. Por otra parte, el proceso es una expansión libre y, por consiguiente, $W = 0$, de donde concluimos que, para el gas

$$\Delta U \cong 0.$$

Entonces, para un gas real la energía interna no varía apreciablemente durante una expansión libre. *Se supone entonces que si el experimento se hubiera realizado con un gas ideal la variación de la energía interna habría sido nula.* En el experimento anterior el termómetro no sufriría variación alguna si el calorímetro se operase con un gas ideal; concluimos pues que la variación en la energía interna de dicho gas con respecto a un cambio en su volumen, cuando dicho cambio se realiza a temperatura constante, es igual a cero. Entonces, si tomamos V y θ como variables independientes

$$dU_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV_\theta = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0. \tag{6.6}$$

De acuerdo con estos dos resultados concluimos que para un gas ideal la energía interna es sólo una función de la temperatura, $U = U(\theta)$.

En general, un sistema ideal se define como aquél para el cual su energía interna U depende solamente de la temperatura θ. Más adelante veremos, como una consecuencia de la segunda ley de la termodinámica, cuál es la condición suficiente para que, conocida su ecuación de estado, se cumpla esta restricción. Para un gas monatómico o cualquier otro gas ideal para el cual $C_V =$ const., la forma de la ecuación de la energía puede deducirse fácilmente. En efecto, de (6.4*b*)

$$C_V = \left(\frac{dU}{d\theta}\right)_V \quad \text{o sea} \qquad dU = C_V d\theta$$

$$\therefore U = \int C_V d\theta + \text{const.}$$

Si C_V no depende de θ

$$\boxed{U = C_V\theta + \text{const.}} \tag{6.7}$$

Para un gas monatómico, $C_V = \nu c_V^* = \frac{3}{2}\nu\mathscr{R}$ y, por tanto

$$U = \frac{3}{2}\nu\mathscr{R}\theta + \text{const.} \tag{6.8}$$

Consideremos ahora un sistema σ cuyo estado puede definirse por dos variables escogidas de la terna p, V, θ. Como U es una función termodinámica, para cada pareja de variables (p, V) (p, θ) o (V, θ) existe una ecuación

$$U = U(p, \theta); U = U(p, V); U = U(\theta, V). \quad (6.9)$$

Estas relaciones funcionales se llaman **ecuaciones de energía del sistema** o **ecuaciones calóricas de estado**.

El estudio de estas ecuaciones puede realizarse en forma análoga al de la ecuación de estado, sin conocer su forma analítica. En efecto, consideremos θ y p independientes y sometamos a σ a un proceso infinitesimal y reversible. Entonces, de acuerdo con la ecuación (5.11)

$$d'Q = dU + pdV$$

pero

$$U = U(p, \theta) \quad (6.10a)$$

$$V = V(p, \theta). \quad (6.10b)$$

Entonces

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta dp + \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p d\theta \quad (6.11a)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p d\theta. \quad (6.11b)$$

Sustituyendo estas ecuaciones en (5.11), obtenemos

$$d'Q = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta\right\} dp + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p\right\} d\theta \quad (6.12)$$

que representa el calor cedido o recibido por el sistema cuando $p \to p + dp$ y $\theta \to \theta + d\theta$ en un proceso de esta naturaleza.

Supongamos que p = const., $dp = 0$

$$\left(\frac{d'Q}{d\theta}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p = C_p. \quad (6.13)$$

Como U, θ, p y V son funciones de punto, entonces C_p es una función de punto cuyo valor es independiente del tipo de proceso realizado. Sustituyendo en (6.12) tenemos que

$$d'Q = C_p d\theta + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta\right\} dp. \quad (6.14)$$

Supongamos que V es constante. Entonces

$$\left(\frac{d'Q}{d\theta}\right)_V \equiv C_V = C_p + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta\right\}\left(\frac{dp}{d\theta}\right)_V$$

pero

$$\left(\frac{dp}{d\theta}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V \tag{6.15}$$

y

$$C_p - C_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta\right\}. \tag{6.16}$$

En la ecuación (6.16) aparecen únicamente funciones termodinámicas, luego su validez es independiente del proceso seguido. Puesto que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta = -\varkappa V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V = \frac{\beta}{\varkappa}$$

luego

$$C_p - C_V = -\frac{\beta}{\varkappa}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta + p\frac{\beta}{\varkappa}\varkappa V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta = -\frac{\varkappa}{\beta}(C_p - C_V) + pV\varkappa \tag{6.17}$$

La ecuación diferencial que rige el intercambio de calor para un sistema químico cuando éste sufre un proceso infinitesimal y reversible que cambia $\theta \rightarrow \theta + d\theta$ y $p \rightarrow p + dp$, está dado, sustituyendo (6.17) en (6.14), según la siguiente expresión

$$d'Q = C_p d\theta - \frac{\varkappa}{\beta}(C_p - C_V)\,dp \tag{6.18a}$$

y por unidad de masa

$$d'q = c_p d\theta - \frac{\varkappa}{\beta}(c_p - c_v)\,dp. \tag{6.18b}$$

Por otra parte, las ecuaciones (6.13) y (6.17) permiten escribir la correspondiente ecuación calórica de estado, en su forma diferencial, a saber

$$dU = (C_p - pV\beta)\,d\theta + \left[pV\varkappa - \frac{\varkappa}{\beta}(C_p - C_v)\right]dp. \tag{6.19}$$

Conocidos los resultados experimentales para $\varkappa$, β y C_p (como vere-

mos más adelante C_V queda determinado en función de estos datos) y las variables de estado, la integración de esta ecuación permite conocer a la energía interna como función de p y θ. Es conveniente enfatizar que la ecuación (6.19) *es* una diferencial exacta ya que U es función de punto, en tanto que la ecuaciones (6.18 *a* y *b*) no lo son y, por tanto, su integración dependerá del proceso específico realizado sobre el sistema.

Como, por otra parte, según el experimento de Joule-Gay-Lussac, postulamos que la energía interna de un gas ideal sólo es función de θ, esto es

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta = 0 \tag{6.20}$$

de (6.17) podemos escribir que

$$C_p - C_V = pV\beta = pV \cdot \frac{1}{\theta} = \nu\mathscr{R}$$

o bien por mol,

$$\boxed{c_p^* - c_V^* = \mathscr{R}} \tag{6.21}$$

relación que debe satisfacerse para todo gas ideal.

PROCESO ADIABÁTICO EN UN GAS IDEAL

Si la transformación que sufre el sistema está descrita por (6.18*a*), para un proceso adiabático $d'Q = 0$, entonces

$$0 = C_p d\theta - \frac{\varkappa}{\beta}(C_p - C_V)\,dp.$$

Para un gas ideal, $\varkappa = \frac{1}{p}$, $\beta = \frac{1}{\theta}$; luego

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{C_p - C_V}{C_p}\frac{dp}{p}$$

y como C_p y C_V son constantes para gases ideales monatómicos

$$\ln\theta = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)\ln p + \text{const.}$$

donde

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}.$$

Entonces

$$\ln \theta = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \ln p + \text{const.}$$

o sea que

$$\theta p^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const.} \quad \text{o bien } p\theta^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const.} \tag{6.22}$$

también

$$pv^{\gamma} = \text{const.} \tag{6.23}$$

y combinando (6.22) y (6.23) obtenemos

$$\theta v^{\gamma-1} = \text{const.}$$ (6.24)[1]

El trabajo realizado por un gas en una expansión adiabática es

$$w = \int_{vi}^{vf} pdv = \text{const.} \int_{vi}^{vf} v^{-\gamma}\, dv = \text{const.}\ (1 - \gamma)^{-1} v^{1-\gamma} \Big|_{v_i}^{v_f}$$

$$= \frac{1}{1-\gamma} \text{const.}\ [v_f^{1-\gamma} - v_i^{1-\gamma}];$$

Sin embargo $p_i v_i^{\gamma} = p_f v_f^{\gamma} = \text{const.}$, luego,

$$w = \frac{1}{1-\gamma} [p_f v_f - p_i v_i] \tag{6.25}$$

También, como $d'q = 0$; $|du| = |dw|$

$$du = c_v d\theta \tag{6.26}$$

cuya integración conduce de inmediato a

$$w = c_v(\theta_f - \theta_i).$$

[1]Es necesario hacer hincapié en que las ecuaciones (6.22), (6.23) y (6.24) *no* son ecuaciones de estado, sino ecuaciones que describen cómo cambian parejas de variables independientes a lo largo de un proceso adiabático y reversible que ocurre en un gas ideal. A lo largo de cada *adiabática*, la relación entre p, V y θ sigue estando dada por la ecuación de estado del gas ideal.

LA REPRESENTACIÓN $X - Y$ Y SU APLICACIÓN A SISTEMAS IDEALES

La discusión presentada en las dos secciones anteriores se ha llevado a cabo para un fluido en general (p, V, θ) y para un gas ideal en particular. Sin embargo, no todas las sustancias ideales, según la definición que se presentó en la página 72, tienen un comportamiento tan simple. De hecho, el gas ideal, como veremos aquí, es el sistema menos representativo de las sustancias ideales debido a la relación muy especial que guardan entre sí las variables de estado [confróntese la ecuación (3.16)].

A fin de abreviar la presente exposición y acostumbrar al lector a optimizar los métodos de la termodinámica, usaremos una representación general donde X es la variable intensiva, Y la variable extensiva y θ la temperatura. En este caso, a partir de la ecuación (5.8) y la hipótesis consistente en que $U = U(X, Y)$, obtenemos la siguiente relación

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_Y dX - \left[X - \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_X\right] dY \qquad (6.27)$$

Mediante las ecuaciones (6.4 *a* y *b*) esta relación se transforma en

$$d'Q = C_Y\left(\frac{\partial \theta}{\partial X}\right)_Y dX + C_X\left(\frac{\partial \theta}{\partial Y}\right)_X dY \qquad (6.28)$$

que es la generalización de la ecuación (6.20*b*).

Para un proceso adiabático $d'Q = 0$, y usando la relación cíclica, ecuación (3.8), obtenemos la ecuación diferencial para este tipo de procesos, a saber

$$C_Y\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_\theta dX = C_X dY \qquad (6.29)$$

Si la sustancia es un sólido paramagnético. $X = \mathscr{H}$, $Y = \mathscr{M}$ y esta ecuación establece que

$$C_{\mathscr{M}}\left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial \mathscr{H}}\right)_\theta d\mathscr{H} = C_{\mathscr{H}}\, d\,\mathscr{M} \qquad (6.30)$$

se pueden enunciar fórmulas análogas a la anterior para otros sistemas, por ejemplo, una barra sujeta a tensión, un sólido dieléctrico, una membrana, etc. Sin embargo, aun suponiendo que todos estos sistemas son ideales, es decir, $U = U(\theta)$, la integración de la ecuación (6.30) no se obtiene de manera tan simple como en el gas ideal, debido que *en ningún* caso $C_X - C_Y =$ cte. Esto implica que la forma de las adiabáticas no es tan sencilla como las ecuaciones (6.22)—(6.24).

Consideremos la representación Y, θ. En este caso

$$đQ = C_Y d\theta - XdY \tag{6.31}$$

puesto que U es sólo función de θ. Al dividir $đQ$ entre $d\theta$ y por un proceso a X constante, tenemos que

$$\left(\frac{đQ}{d\theta}\right)_X \equiv C_X = C_Y - \left(\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right)_X$$

o bien

$$C_X - C_Y = -X\left(\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right)_X \tag{6.32}$$

que es un resultado completamente general, válido para sistemas ideales. Por ejemplo, para el sólido dieléctrico que obedece a la ecuación (3.21), $Y = p$ y por consiguiente

$$C_{\mathscr{E}} - C_p = \frac{\mathscr{E}^2}{\theta^2}\ b \tag{6.33a}$$

que es una función de $\mathscr{E}$ y θ.

Para el sólido paramagnético que obedece a la ecuación de Curie (confróntese el problema siete del capítulo cuatro)

$$C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} = c\frac{\mathscr{H}^2}{\theta^2} \tag{6.33b}$$

Para una barra elástica ideal cuya ecuación de estado es de la forma

$$\mathscr{T} = k(\theta)(L - L_0)$$

donde $\mathscr{T}$ es la tensión, L la longitud y $k(\theta)$ una función arbitraria de la temperatura

$$C_{\mathscr{T}} - C_L = +\frac{\mathscr{T}^2}{[k(\theta)]^2}\frac{dk(\theta)}{d\theta} \tag{6.33c}$$

y así para otros sistemas.

Estos resultados demuestran la afirmación anterior, ya que en cualquier caso, excepto con el gas ideal, la sustitución de (6.32) en (6.29) conduce a la ecuación diferencial

$$C_Y\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_\theta dX = \left[C_Y - X\left(\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right)_x\right] dY \tag{6.34}$$

cuya integración depende de la forma funcional de C_Y y de la forma de la ecuación de estado. Ejemplos concretos de estas integraciones están discutidos en el PTC, cap. 6. Volveremos a este punto de la representación $X — Y$ en el capítulo 8.

PROPAGACIÓN DEL SONIDO EN GASES

A lo largo del libro hemos subrayado que la termodinámica clásica sólo es aplicable a estados de equilibrio. Sin embargo, cuando definimos el término equilibrio en el capítulo uno reconocimos que existen estados, como los estacionarios, en los cuales las propiedades del sistema no cambian en el tiempo y, por consiguiente, son susceptibles de ser tratados por los métodos de esta materia. Como ejemplo de lo anterior y aprovechando los resultados obtenidos para procesos adiabáticos en gases ideales, a continuación estudiaremos la propagación del sonido en gases.

Consideremos un tubo de sección constante A que contiene un gas noble, por ejemplo, argón. En este tubo introducimos un pistón (como se indica en la figua 6.4) de manera que su movimiento produzca una perturbación que se propague por el tubo en forma de un pulso. A su vez, este pulso produce en el tubo zonas en las cuales la densidad aumenta a costa de su disminución en zonas adyacentes (onda sonora).

El deplazamiento del pistón, que suponemos ocurre a una velocidad Δv, afecta al gas en la región vecina a la superficie de su cara interior y produce una perturbación que suponemos se propaga a una velocidad C_0. Una La presión del gas perturbado aumenta de su valor inicial p a una cierta cantidad Δp. Llamemos ϱ_0 a la densidad del gas no perturbado y consideremos como sistema el gas encerrado en un cierto volumen Ω,

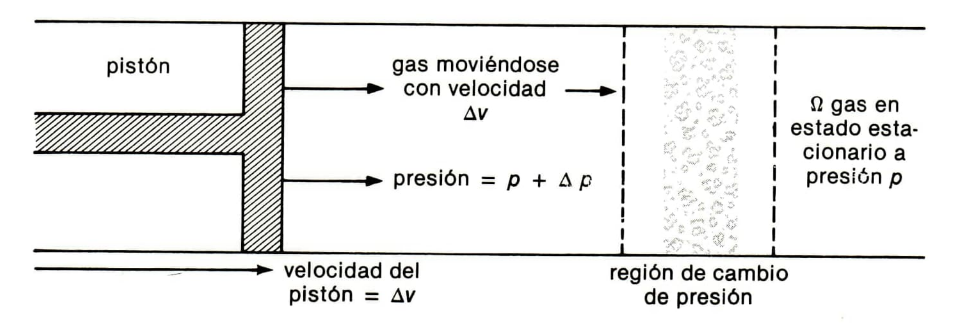


Figura 6.4

en la región en que el frente de la perturbación se encuentra en un instante dado.

Por conservación de la masa, la cantidad de gas que entra por segundo en esta región

$$\varrho_0 C_0 A$$

debe ser igual a la que sale

$$(\varrho_0 + \Delta\varrho) \quad (C_0 - \Delta v) \, A$$

donde $C_0 - \Delta v$ es la velocidad relativa del gas. Esta igualdad implica que el gas dentro de Ω está en un estado estacionario y por consiguiente

$$\Delta v = \frac{C_0 \, \Delta\varrho}{\varrho_0 + \Delta\varrho} \qquad (6.35)$$

De acuerdo con la segunda ley de Newton, el cambio en el ímpetu del gas es igual a la fuerza neta que actúa sobre el gas, $\Delta p \bullet A$; luego

$$\Delta p \cdot A = C_0 \, \varrho_0 \, A \cdot \Delta v$$

o bien

$$\Delta p = C_0 \, \varrho_0 \, \Delta v$$

que combinada con la ecuación (6.35) implica que

$$C_0^2 = \frac{\varrho_0 + \Delta\varrho}{\varrho_0 \, \Delta\varrho} \Delta p \qquad (6.36)$$

Si ahora suponemos que la perturbación es pequeña, es decir, $\Delta\varrho \ll \varrho_0$, que el proceso es adiabático y el gas es ideal, por la ecuación (6.23) tenemos que

$$\frac{dp}{d\varrho} = \frac{\gamma p}{\varrho_0}$$

y por la ecuación (6.36)

$$C_0^2 \cong \left(\frac{\Delta p}{\Delta\varrho} \right)$$

luego

$$C_0 = \sqrt{\frac{\gamma p}{\varrho_0}} \qquad (6.37a)$$

ecuación que por (3.18) se transforma en

$$C_0 = \sqrt{\frac{\gamma R\theta}{M}} \tag{6.37b}$$

donde R es la constante del gas en cuestión [confróntese la ecuación (3.17)]. Esta expresión es muy útil en la práctica pues, dadas la relativa facilidad y alta precisión con que puede medirse C_0, sirve para obtener valores de γ y, por lo tanto, como una fuente experimental para obtener valores de capacidades caloríficas de gases ideales.

CICLO DE CARNOT

Una de las aplicaciones más fecundas de la termodinámica es la referente a los procesos cíclicos, para los cuales evidentemente $\Delta U = 0$ y, por lo tanto, $Q + W = 0$. Estos procesos no sólo son la base de toda la teoría de las máquinas térmicas, tan socorridas en varias disciplinas de la ingeniería, sino también la base teórica de una forma para obtener el concepto de entropía, variable termodinámica fruto de la segunda ley de la termodinámica y que discutiremos en el siguiente capítulo. De particular importancia para esta discusión es el ciclo de Carnot que ahora expondremos como otra aplicación de la primera ley.

Llamamos **recipiente térmico** o **calorífico** al recipiente que se encuentra a una temperatura uniforme θ y puede intercambiar calor (¡pero no trabajo!) con sus alrededores sin alterar su estado de equilibrio, por ejemplo, océanos, atmósfera, corteza terrestre, etc.

El ciclo de Carnot es un proceso que hace pasar a un sistema cualquiera, sea un gas, un líquido, un sólido, radiación electromagnética, etc., por una **sucesión de estados de equilibrio** definidos por cuatro procesos reversibles:

i) Una expansión isotérmica a una cierta temperatura θ_2.
ii) Una expansión adiabática hasta otra temperatura $\theta_1 < \theta_2$.
iii) Una compresión isotérmica a la temperatura θ_1.
iv) Una compresión adiabática hasta el estado inicial a la temperatura θ_2.

Si el sistema sobre el cual se efectúa este proceso es un fluido, la forma de este ciclo en un diagrama $p — V$ está representada en la figura 6.5. En este diagrama los puntos a, b y c son totalmente arbitrarios, pero d debe escogerse de manera que en la última compresión el sistema regrese a su estado inicial a, que está determinado por la naturaleza misma del sistema.

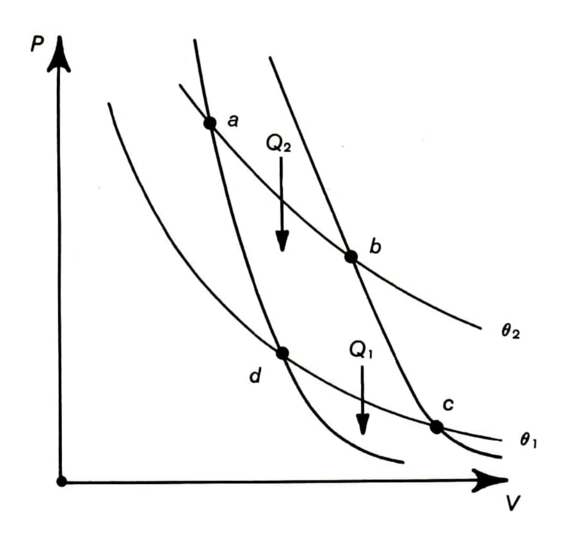


Figura 6.5

En el proceso $a \rightarrow b$ el sistema absorbe cierta cantidad de calor $|Q_2|$ de sus alrededores, de acuerdo con la primera ley

$$U_b - U_a = |Q_2| - \int_a^b pdV.$$

En el proceso $c \rightarrow d$ el sistema cede a los alrededores una cantidad de calor $-|Q_1|$.

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica aplicada a todo el ciclo, $\Delta U = 0$ y, por tanto, con base en la convención adoptada para el signo del trabajo

$$Q_{tot} = |Q_2| - |Q_1| = -W \tag{6.38}$$

donde

$$W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da} \tag{6.39}$$

y obviamente

$$|W_{ab}| + |W_{bc}| > |W_{cd}| + |W_{da}|$$

luego

$$|Q_2| > |Q_1|.$$

El dispositivo práctico que sirve para realizar un ciclo de Carnot, se conoce como **máquina de Carnot** y es la base sobre la cual operan todas las máquinas térmicas. Esta máquina consiste de un cilindro dotado de un pistón; las paredes laterales del cilindro y el pistón están térmicamente aislados, y la base del cilindro es una pared diatérmica. La máquina también tiene una plancha aislante y dos fuentes térmicas a las temperaturas entre la cuales quiere realizarse el proceso, a saber, θ_1 y θ_2 ($\theta_2 > \theta_1$). La sustancia operante contenida en el cilindro es en general un fluido.

La expansión inicial se realiza cuando el cilindro se pone en contacto térmico con la fuente a temperatura θ_2 y el pistón se mueve lentamente de modo que el volumen se expanda hasta alcanzar el estado arbitrario *b*. En este punto se coloca el cilindro sobre la plancha aislante y puede, lentamente, hacer una nueva expansión hasta que la temperatura disminuya el valor θ_1. De nuevo se coloca el cilindro sobre la fuente θ_1 y se comprime el sistema hasta un estado tal que al colocar el cilindro sobre el aislante y comprimir nuevamente, se regrese al estado inicial. Es claro que durante la expansión isotérmica reversible el gas absorbe de la fuente caliente una cierta cantidad de calor $Q_2 > 0$, en tanto que la correspondiente compresión, cede a la fuente fría una cantidad de calor $Q_1 < 0$. Cuando el ciclo se ha completado, el trabajo neto realizado por el sistema (es decir, la sustancia operante) es igual al calor recibido de la fuente caliente, menos el calor cedido a la fuente fría. Este proceso es común a todas las *máquinas térmicas*.

La eficiencia de una máquina térmica se define como

$$\eta = \frac{-|W|}{|Q_2|} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \qquad (6.40)$$

luego $\eta \leq 1$.

Si la máquina de Carnot se opera en sentido contrario, el ciclo debe recorrerse en sentido opuesto al indicado en la figura 6.5 y se obtiene el proceso llamado **refrigerador de Carnot**. En este proceso se extrae una cierta cantidad de calor Q_1 de una fuente fría, transfiriendo al sistema una determinada cantidad de trabajo W. La energía $W + Q_1$ es cedida por el sistema a una fuente caliente y de acuerdo con la primera ley

$$+ W = |Q_1| - |Q_2|$$

$$- W = |Q_2| - |Q_1|$$

esto es, la ecuación (6.38) no cambia. El coeficiente de rendimiento ϵ para un refrigerador se define como

$$\epsilon = \frac{|Q_1|}{-W} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|-|Q_1|} \tag{6.41}$$

y ϵ sí puede ser mayor que uno.

Simbólicamente, las operaciones de una máquina y un refrigerador de Carnot se representan por las figuras 6.6 y 6.7, respectivamente.

Para calcular la eficiencia de una máquina de Carnot es necesario conocer la ecuación de estado de la sustancia operante, al menos en esta etapa. Consideremos como ejemplo un ciclo de Carnot realizado con una máquina cuya sustancia operante es un gas ideal. Entonces

$$W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}$$

$$W_{ab} = -\int_{Va}^{Vb} pdV = -\nu\mathscr{R}\,\theta_2 \ln\frac{V_b}{V_a} < 0 \text{ ya que } V_b > V_a$$

y el sistema cede trabajo

$$W_{cd} = -\int_{Vc}^{Vd} pdV = -\nu\mathscr{R}\,\theta_1 \ln\frac{V_d}{V_c} > 0 \text{ ya que } V_d < V_c$$

$$+\ W_{bc} = U_c - U_b$$

por ser un proceso adiabático

$$W_{bc} = \nu c_V (\theta_1 - \theta_2)$$

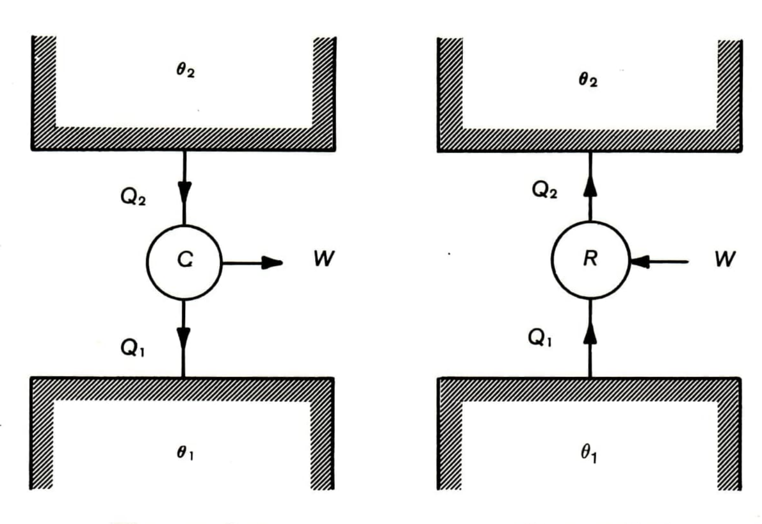


Figura 6.6 **Figura 6.7**

y análogamente

$$W_{da} = \nu c_V(\theta_2 - \theta_1)$$

luego

$$W = -\nu \mathcal{R} \left(\theta_2 \ln \frac{V_b}{V_a} + \theta_1 \ln \frac{V_d}{V_c} \right).$$

Ahora, como la sustancia operante es un gas ideal $U_a = U_b$ y $-W_{ab} = |Q_2|$, entonces

$$\eta = \frac{\theta_2 \ln \frac{V_b}{V_a} + \theta_1 \ln \frac{V_d}{V_c}}{\theta_2 \ln \frac{V_b}{V_a}}.$$

Como b y c están sobre la misma adiabática, usemos (6.24)

$$V_b^{\gamma-1}\theta_2 = V_c^{\gamma-1}\theta_1$$

y

$$V_a^{\gamma-1}\theta_2 = V_d^{\gamma-1}\theta_1 \qquad \therefore \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

luego

$$\eta = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2}. \qquad (6.42)$$

Comparando (6.40) y (6.42) tenemos que

$$1 - \frac{\theta_1}{\theta_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$$

o bien

$$\boxed{\frac{|Q_1|}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{\theta_2}.} \qquad (6.43)$$

Análogamente

$$\epsilon = \frac{\theta_1}{\theta_2 - \theta_1}. \qquad (6.44)$$

En efecto

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} - 1 = \frac{\theta_2}{\theta_1} - 1$$
$$= \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_1}$$

que es el resultado deseado.

La ecuación (6.43) se puede escribir como

$$-\frac{|Q_1|}{\theta_1} + \frac{|Q_2|}{\theta_2} = 0$$

que es un caso particular del teorema de Clausius.

Es importante señalar que los cálculos realizados en este ejemplo para un gas ideal no se obtienen de manera tan simple ni directa cuando la sustancia operante es otra, aun suponiéndola ideal (excepto la radiación electromagnética). El lector interesado en este tema puede consultar los problemas del capítulo 6 del PTC, donde además se discuten varios ciclos de interés en la teoría de máquinas térmicas.

PROBLEMAS

6.1. Demuéstrese que la regla de Dulong-Petit implica que la cantidad de calor necesaria para elevar la masa de un sólido un grado a temperaturas ordinarias, es independiente de la masa de los átomos que constituyen el sólido. ¿De qué depende entonces?

6.2 Usando la ecuación (6.6.) demuéstrese que para un gas ideal

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta = 0.$$

6.3. Demuéstrese que si θ y V son las variables independientes

a) C_V es una función de punto dada por $\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V$.

b) $d'Q = C_V d\theta + \frac{C_p - C_V}{\beta V} dV.$

c) Exprésese la ecuación calórica en su forma diferencial.

6.4. Si θ y p son las variables independientes

$$d'Q = \frac{C_V \varkappa}{\beta} dp + \frac{C_p}{\beta V} dV$$

Exprésese la ecuación calórica en su forma diferencial.

6.5. Obténgase las ecuaciones (6.23) y (6.24). Verifíquense los resultados obtenidos usando por lo menos dos procesos distintos.

6.6. *a*) Demuéstrese que $C_p > C_V$ y, por tanto, $\gamma > 1$.

b) Demuéstrese que la pendiente de una adiabática es mayor que la de una isoterma para un gas ideal, en un mismo punto.

6.7. Pruébese la ecuación (6.44) a partir del ciclo de la figura 6.6.

6.8. Mediante las ecuaciones (5.11) y (6.7) demuéstrese la ecuación (6.21).

6.9. Úsese la representación Y—θ para un sistema ideal y demuéstrese que si C_Y = const. las adiabáticas tienen la forma exponencial dada por

$$\theta = C.\exp.\left(\frac{aY^2}{2C_Y}\right)$$

donde a y C son constantes. Supóngase que $X = a\theta Y$.

7

Segunda ley de la termodinámica

INTRODUCCIÓN

Al hacer una retrospectiva de las dos leyes de la termodinámica anteriormente discutidas, vemos que en ambos casos observaciones muy generales sobre el comportamiento de sistemas termodinámicos han servido para introducir, o si se quiere, postular la existencia de dos variables termodinámicas: la temperatura θ y la energía interna U. La concepción misma de estas variables es relativamente simple, pues están asociadas con conceptos que nos son familiares en la vida cotidiana.

La segunda ley de la termodinámica no difiere de las dos anteriores ni en su contenido ni en sus consecuencias. Su enunciado tradicional se deriva de un hecho de todos bien apreciado, y genera otra variable de estado conocida como la **entropía**. La diferencia radical entre esta variable y θ o U consiste en que su significado físico no es trivial. De hecho, siempre ha constituido un verdadero reto a los expositores de la termodinámica, presentar tal significado dentro de un contexto estrictamente macroscópico, esto es, sin recurrir al tan trillado y un tanto ajeno concepto de desorden molecular.

En este capítulo discutiremos el enunciado convencional de la segunda ley de la termodinámica y veremos cómo a partir de él y usando la propiedades de los ciclos reversibles se obtiene una definición de entropía, por ejemplo, la ecuación (7.21). El método aplicado no es simple ni aclara el significado físico de esta función, no obstante es el método más común para definir la entropía. Recientemente se ha empleado un método alternativo basado en las ideas del matemático Caratheódory para presentar el contendio intrínseco de la segunda ley y mostrar que el recíproco de la temperatura es un factor integrante de $d'Q$ y la diferencial exacta resultante es la de la función entropía. Aunque atractivo por sí mismo, factible a la geometrización de las ideas subyacentes e independiente de conceptos como ciclos reversibles, máquinas térmicas,

etc., este método es estrictamente matemático y tampoco contribuye mucho a esclarecer el concepto de entropía. El lector interesado puede consultar las obras aquí citadas[1] para profundizar más en el tema.

En opinión del autor, la conceptualización más simple y directa de la entropía surge como una necesidad de la termodinámica al examinar cuidadosamente el comportamiento de sistemas aislados cuando se remueven una o varias de sus restricciones. Como veremos al final del capítulo, la entropía está asociada de manera natural con el "índice o grado de restricción" de todo sistema aislado. De esta forma se evitan argumentos complicados e incluso ajenos a la termodinámica para entender el significado de esta función.

Las ideas subyacentes a la caracterización anterior fueron introducidas hace ya casi 20 años por H. Reiss en una excelente obra sobre la materia[2] que no tuvo el impacto adecuado y que actualmente no está en circulación.

FORMULACIÓN TRADICIONAL

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, todo proceso que ocurre en un sistema dado debe satisfacer el principio de conservación de la energía, incluyendo el calor. Esto es, para dicho proceso la variación en la energía interna del sistema, debe ser igual a la suma algebraica de las cantidades de calor y trabajo que el sistema intercambia con sus alrededores

$$\Delta U = Q + W. \quad (7.1)$$

Esta ecuación establece que todo proceso cuyo único fin sea el de crear o destruir energía, es imposible, esto es, niega la existencia de un *perpetum mobile* de primera clase.

Sin embargo, la primera ley nada nos dice acerca de la dirección en que un proceso debe o puede ocurrir en un sistema. Así, dentro del contexto de dicha ley, no existe limitación alguna para transformar energía de una forma a otra, por ejemplo, calor en trabajo o viceversa. En efecto la segunda posibilidad, transformación de trabajo en calor, puede

[1] M. Born, *The Natural Philosophy of Cause and Chance*, Oxford University Press, Oxford, 1949.
M. W. Zemansky y R. H. Dittman, *Heat & Thermodynamics* (loc. cit.)
T. W. Marshall, *Am. Jour. Phys.*, vol. 46, núm. 2, pág. 136, 1978.
P. T. Landsberg, *Am. Jour. Phys.*, vol. 51, núm. 9, pág. 842, 1981.

[2] H. Reiss, *Methods of Thermodynamics*, Ginn & Blaisdell, Nueva York, 1966.

ocurrir por fricción entre dos superficies, por el paso de una corriente eléctrica a través de una resistencia, etc. Pero la experiencia nos dice que la primera alternativa solamente es realizable bajo limitaciones muy severas. Esta restricción en la dirección en que un proceso dado puede o no ocurrir en la naturaleza, se manifiesta en todos los procesos inducidos o naturales. En efecto, siempre observamos que un gas comprimido tiende a expandirse, que el calor fluye de los cuerpos calientes a los fríos, etc., pero nunca observamos que estos procesos ocurren espontáneamente en dirección opuesta. La segunda ley de la termodinámica es, de hecho, la generalización de estas observaciones y a través de ella vamos a definir una variable termodinámica, la **entropía**, tal que asociado al cambio de su valor entre dos estados de equilibrio de un sistema, habrá un criterio para decidir si un proceso dado entre dichos estados puede ocurrir o no y bajo qué condiciones.

Este criterio, como se verá más adelante, es equivalente a negar la existencia de un *perpetum mobile* de segunda clase, un proceso *cuya única finalidad* sea la de extraer calor de un cuerpo y convertirlo íntegramente en trabajo. De no ser así se podría, enfriando la atmósfera, la corteza terrestre, el agua de los océanos, etc., que poseen energía térmica prácticamente ilimitada, construir un dispositivo que extrajera calor de los cuerpos y lo convirtiera íntegramente en trabajo.

Aunque existen varias formas de enunciar la segunda ley, dos de ellas, debidas a R. Clausius y a W. Thomson (Lord Kelvin), exhiben de manera más directa las experiencias arriba discutidas, de allí que las adoptaremos como la generalización de la evidencia experimental que constituye la segunda ley de la termodinámica. Estos enunciados son:

Kelvin-Planck. Toda transformación cíclica cuya única finalidad sea absorber calor de un cuerpo o fuente térmica a una temperatura dada y convertirlo íntegramente en trabajo, es imposible.

Clausius. Toda transformación cíclica cuya única finalidad sea transferir una cierta cantidad de calor de un cuerpo frío a uno caliente, es imposible.

Es importante enfatizar el hecho de que en ambos enunciados aparece la frase *cuya única finalidad*. Esto implica que una vez completado el ciclo, el sistema termodinámico correspondiente regresa a su estado inicial y los alrededores permanecen inalterados. En otras palabras, los procesos involucrados en estos enunciados sí pueden realizarse, pero a costa de cambios de estado de los alrededores o de otros sistemas.

A pesar de exhibir contenidos aparentemente desligados entre sí, estos enunciados son equivalentes, lo que demostramos a continuación.

TEOREMA 7.1. Los enunciados de Kelvin (K) y Clausius (C) son equivalentes.

DEMOSTRACIÓN. Usamos la proposición lógica

$$\text{Si } \tilde{K} \Rightarrow \tilde{C} \text{ y } \tilde{C} \Rightarrow \tilde{K} \text{ entonces } C \Leftrightarrow K \tag{7.2}$$

donde $\tilde{K}$ y $\tilde{C}$ indican la negación de ambos enunciados.

a) Supongamos $\tilde{K}$, es decir, que el enunciado de Kelvin es falso. Esto implica que existe una máquina que operando en ciclos no hace otra cosa más que extraer cierta cantidad de calor Q de una fuente térmica a temperatura θ y convertirla íntegramente en trabajo. A su vez, esta cantidad de trabajo W puede transformarse íntegramente en calor mediante algún proceso disipativo (fricción), y el calor resultante Q utilizarse para elevar la tempertura de otro cuerpo. Si este cuerpo se toma con una temperatura inicial $\theta' > \theta$, hemos construido un dispositivo cuya única finalidad es transferir una cantidad de calor Q de un cuerpo frío a uno más caliente, lo cual constituye una violación al enunciado de Clausius. Esto es, $\tilde{K} \Rightarrow \tilde{C}$.

b) Supongamos ahora $\tilde{C}$. Esto implica que existe un proceso cíclico cuya única finalidad es transferir cierta cantidad de calor de un cuerpo frío a uno caliente (véase la fig. 7.1). Entre estos cuerpos, que consideraremos como fuentes térmicas, podemos poner a operar una máquina reversible que extraiga una cantidad de calor $Q + Q'$ de la fuente caliente, lo convierta parcialmente en trabajo W y ceda a la fuente fría otra cantidad de calor igual a Q. De acuerdo con la primera ley

$$-W = (|Q'| + |Q|) - |Q| = |Q'|$$

y hemos construido entonces un dispositivo que al operar en ciclos sólo convierte calor íntegramente en trabajo, esto es, $\tilde{C} \Rightarrow \tilde{K}$.

De los resultados obtenidos en (*a*) y (*b*) concluimos que $C \Leftrightarrow K$, es decir, ambos enunciados son equivalentes.

Si bien es cierto que la segunda ley prohíbe la construcción de una máquina que operando en ciclos y en contacto con una sola fuente térmica, convierta calor en trabajo, nuestra experiencia nos dice que esta conversión sí es posible cuando existen dos o más fuentes. Como ejemplo de esto último tenemos la máquina de Carnot. Los siguientes teoremas permiten establecer ciertas características generales de las máquinas térmicas como consecuencia de la segunda ley de la termodinámica.

TEOREMA 7.2 (Carnot). Ninguna máquina térmica operando en ciclos entre dos fuentes con temperaturas fijas, tiene una eficiencia mayor que la de una máquina reversible operando entre las mismas fuentes.

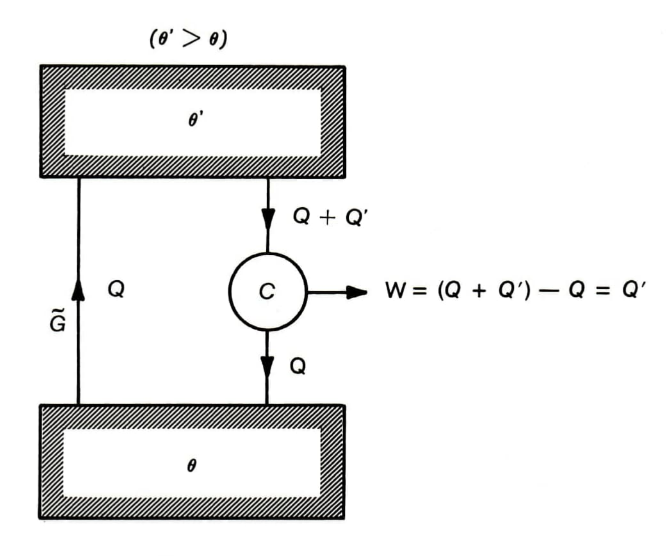


Figura 7.1

DEMOSTRACIÓN. Sea R la máquina reversible (por ejemplo, una de Carnot) e I la máquina arbitraria. Se operan ambas máquinas de manera que produzcan el mismo trabajo W, lo cual siempre es posible. Entonces tenemos

Para I	Para R
$-W = \lvert Q_2' \rvert - \lvert Q_1' \rvert$	$-W = \lvert Q_2 \rvert - \lvert Q_1 \rvert$
$\eta_I = \dfrac{-W}{\lvert Q_2' \rvert}$	$\eta_R = \dfrac{-W}{\lvert Q_2 \rvert}$

Hipótesis: $\eta_I > \eta_R$

por lo que $|Q_2| > |Q_2'|$.

Como por otra parte

$$|Q_2'| - |Q_1'| = |Q_2| - |Q_1|$$

tenemos que $|Q_2| - |Q_2'| = |Q_1| - |Q_1'| > 0$,

o bien $|Q_1| > |Q_1'|$.

Si usamos I para operar a R como refrigerador, hemos construido un dispositvo cuya única finalidad es extraer la cantidad de calor $|Q_1|-|Q_1'|$ de un recipiente frío y transferirlo a uno caliente (véase la fig. 7.2), lo cual contradice el enunciado de Clausius. Entonces

$$\eta_1 \leq \eta_R. \qquad (7.3.)\ q.e.d.$$

Nótese que este resultado sólo indica que la eficiencia de cualquier máquina operando en ciclos, no puede ser mayor que la de una máquina reversible operando en las mismas condiciones, pero *no* se ha demostrado que la eficiencia de una máquina irreversible, es menor que la de una reversible; es más, no hemos definido a la máquina irreversible.

COROLARIO 7.2.1. Todas las máquinas reversibles (por ejemplo, las máquinas de Carnot con diferentes sustancias operantes) operando entre dos recipientes térmicos a temperaturas dadas, tienen la misma eficiencia.

DEMOSTRACIÓN. Sean R_1 y R_2 dos máquinas reversibles operando entre dos recipientes con temperaturas θ_2 y θ_1, donde $\theta_2 > \theta_1$ y se tienen las mismas condiciones que en el teorema de Carnot. Entonces, si R_2 opera a R_1 como refrigerador, según la ecuación (7.3) tenemos que

$$\eta_{R2} \leq \eta_{R1}$$

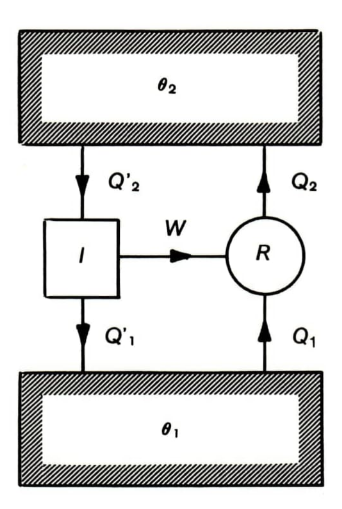


Figura 7.2

y si R_1 opera a R_2 como refrigerador, entonces

$$\eta_{R1} \leq \eta_{R2}$$

por lo que

$$\eta_{R1} = \eta_{R2} \tag{7.4}$$

para toda R_1 y R_2.

De este corolario se obtiene un resultado muy importante en termodinámica, a saber, la escala universal o termodinámica de temperaturas, que discutiremos a continuación.

ESCALA UNIVERSAL O TERMODINÁMICA DE TEMPERATURAS

La ecuación (7.4), que es el enunciado matemático del corolario 7.2.1, significa, desde un punto de vista físico, que si ponemos a operar una serie de máquinas reversibles con diferentes sustancias operantes entre dos fuentes térmicas a temperaturas θ_2 y θ_1, donde $\theta_2 > \theta_1$, entonces, independientemente del sistema operante o la forma del ciclo, la relación $|Q_2| / |Q_1|$ para cada una de estas máquinas tiene el mismo valor numérico. Esto implica que $|Q_2| / |Q_1|$ sólo debe ser función de las temperaturas de las fuentes, esto es

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_1) \tag{7.5}$$

donde f no dependerá de la naturaleza de la sustancia operante, es decir, es una función universal de θ. En particular, si la sustancia operante es un gas monatómico ideal y la escala usada para medir temperaturas es la del gas ideal, entonces

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \tag{7.6}$$

que es un resultado que ya habíamos obtenido anteriormente. Sin embargo, es fácil demostrar que la función $f(\theta_2, \theta_1)$ satisface la relación

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_0, \theta_2)}{f(\theta_0, \theta_1)}. \tag{7.7}$$

En efecto, para una máquina C_2 que opera entre dos fuentes a temperaturas θ_2 y θ_0, absorbe $|Q_2|$ unidades de calor de la fuente caliente θ_2 y cede $|Q_0|$ a la fuente fría θ_0, tenemos

$$\frac{|Q_2|}{|Q_0|} = f(\theta_0, \theta_2). \tag{7.8}$$

Análogamente, para una máquina C_1 que opera entre θ_1 y θ_0, donde $\theta_2 > \theta_1 > \theta_0$, tenemos

$$\frac{|Q_1|}{|Q_0|} = f(\theta_0, \theta_1). \tag{7.9}$$

Ahora consideremos un ciclo compuesto $C_1 + C_2$, en el cual C_2 opera a C_1 como refrigerador (véase la fig. 7.3). En este caso al final del ciclo $C_1 + C_2$ ha absorbido $|Q_2|$ unidades de calor de la fuente a θ_2, ha cedido $|Q_1|$ a θ_1 y ha producido $-W = -W_2 + W_1 = |Q_2| - |Q_1|$ unidades de trabajo. De acuerdo con la ecuación (7.5)

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_1).$$

Mediante las ecuaciones (7.8) y (7.9), tenemos

$$\frac{\dfrac{|Q_2|}{|Q_0|}}{\dfrac{|Q_1|}{|Q_0|}} = \frac{f(\theta_0, \theta_2)}{f(\theta_0, \theta_1)} = f(\theta_2, \theta_1)$$

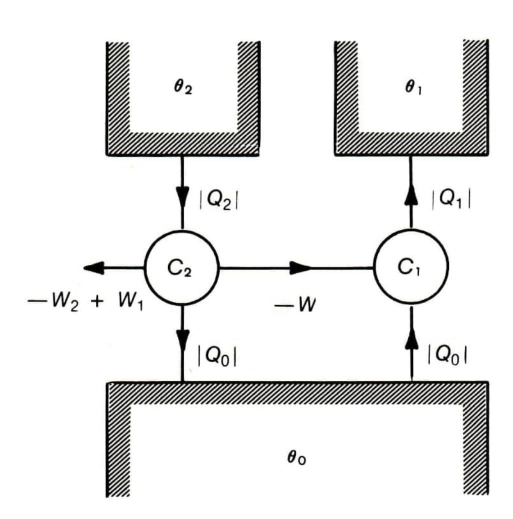


Figura 7.3

que es precisamente la ecuación (7.7). Más aún, como θ_0 es arbitraria y no aparece en el miembro derecho, es claro que $f(\theta_0, \theta_i) = \alpha g(\theta_i)$, $(i = 1,2)$ donde α es una constante arbitraria. Entonces

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{g(\theta_2)}{g(\theta_1)}. \tag{7.10}$$

Ahora nos referiremos a la función $g(\theta)$. Por una parte, como θ es una temperatura empírica, es imposible determinar la forma analítica de $g(\theta)$. Sin embargo, ya que la escala de temperaturas es arbitraria, vamos a introducir una nueva temperatura T proporcional a $g(\theta)$. Así pues, (7.10) se reduce a

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}. \tag{7.11}$$

Al escoger T de tal manera que $T_{vapor\ H_2O} - T_{hielo} = 100°K$, obtenemos una nueva escala que recibe el nombre de **escala termodinámica o universal de temperaturas**. Es importante hacer notar que esta nueva escala es independiente de las propiedades de cualquier sustancia termométrica y sólo depende de las propiedades de los ciclos de Carnot. Por otra parte, cuando el ciclo de Carnot opera en particular con un gas ideal $|Q_2| / |Q_1| = \theta_2/\theta_1$ y como la escala para θ se ha tomado idéntica a la de T, concluimos que

$$T \equiv \theta \tag{7.12}$$

en todo el intervalo donde es aplicable la temperatura con respecto al gas ideal. Con esta definición de temperatura, la eficiencia de toda máquina de Carnot se puede deducir fácilmente. En efecto, usando la ecuación (7.11)

$$\eta = \frac{-W}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{7.13}$$

y esta ecuación es válida independientemente de cuál sea la sustancia operante.

El coeficiente de rendimiento de un refrigerador de Carnot será igual a

$$\epsilon = \frac{Q_1}{-W}$$

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{-W}{|Q_1|} = \frac{-W}{|Q_2|} \cdot \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \eta \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \eta \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$\epsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \tag{7.14}$$

También es importante hacer notar que el corolario 7.2.1 permite visualizar con toda claridad que la segunda ley de la termodinámica no es suficiente para esclarecer el concepto del cero absoluto, a pesar de que la escala termodinámica de temperaturas es independiente de las propiedades de la materia. En efecto, consideremos una máquina de Carnot operando entre dos recipientes térmicos con temperaturas T_2 y T_1, respectivamente ($T_2 > T_1$). Mediante la ecuación (7.13) obtenemos que

$$T_1 = T_2\left(1 + \frac{W}{|Q_2|}\right). \tag{7.15}$$

Esta ecuación aparentemente indica que T_1 jamás puede alcanzar el valor cero, ya que esto requeriría la igualdad $-W = |Q_2|$ que constituye una violación inmediata al enunciado de Kelvin—Planck. Así, la conclusión sería que el cero absoluto es inalcanzable. Sin embargo, un examen más cuidadoso de la situación nos hace ver que esto es incorrecto. En efecto, hagamos tender T_1 a cero. La ecuación (7.11) automáticamente nos indica que en dicho límite $T_2 \to 0$, lo cual daría lugar a una situación trivial, o $|Q_1| \to 0$. Esta última alternativa no conduce necesariamente a la conclusión de que el cero absoluto es inalcanzable. Cierto es que hemos producido un dispositivo para el cual $-W = |Q_2|$ y se viola la segunda ley, pero en éste, la fuente fría no juega ningún papel, ya que *no* interacciona con el resto del sistema.

Para obtener un resultado conclusivo sería necesario tomar un proceso límite en el cual la fuente fría no dejara de fungir como tal, esto es, se mantuviera acoplada a una máquina reversible. Este análisis solamente indica que tal proceso límite está fuera de los alcances de la segunda ley.

Vamos ahora a extender nuestras consideraciones a un número discreto de fuentes térmicas, a fin de construir la función entropía mencionada en la introducción de este capítulo. Para ello consideremos el siguiente teorema:

TEOREMA 7.3 (Clausius). Sea σ un sistema operando en ciclos entre n recipientes térmicos a temperaturas $T_1, T_2, \ldots, T_n$, y $|Q_i|$ la cantidad de calor intercambiada entre σ y el recipiente a la temperatura T_i, donde $|Q_i| > 0$ si es absorbido por σ y negativo en caso contrario. Entonces

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{|Q_i|}{T_i} \leq 0. \tag{7.16}$$

DEMOSTRACIÓN. Vamos a introducir n máquinas reversibles y una fuente auxiliar a una temperatura T_0. La i-ésima máquina reversible C_i operará entre las fuentes a temperaturas T_i y T_0, respectivamente. Además, el

ciclo de C_i se realiza de manera tal que ceda a la fuente a temperatura T_i una cantidad de calor $|Q_i|$ igual a la que σ absorbió de ella, o viceversa. Finalmente, llamemos $|Q_{i,0}|$ a la cantidad de calor intercambiada entre C_i y la fuente a la temperatura T_0. De acuerdo con la ecuación (7.11) tendremos entonces que para cada C_i ($i = 1, 2, \ldots, n$) se cumple

$$\frac{|Q_i|}{|Q_{i,0}|} = \frac{T_i}{T_0}$$

Consideremos ahora un ciclo compuesto formado por un ciclo de σ y un ciclo de cada una de las máquinas reversibles C_i. Al final de este ciclo, las fuentes térmicas permanecen inalteradas debido al modo de operar impuesto sobre las C_i, y, a su vez, éstas y σ regresan a su estado inicial. Entonces, tenemos una transformación en la cual sólo ha ocurrido una transferencia de calor, $|Q_0|$ entre las n máquinas reversibles y la fuente a la temperatura T_0. Evidentemente

$$|Q_0| = \sum_{i=1}^{n} |Q_{i,0}| = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{|Q_i|}{T_i}$$

Por otra parte, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica $|Q_0| = -W$, siendo W el trabajo neto realizado por σ sobre el sistema y el conjunto de máquinas reversibles durante dicha transformación. Si $-W$ fuese positivo, tendríamos un mecanismo que operando en ciclos sólo hubiera tomado una cierta cantidad de calor $|Q_0|$ de la fuente a T_0 para convertirlo íntegramente en trabajo, violando así el enunciado de Kelvin-Plank. Esto implica que $-W \leq 0$ y, por tanto, usando la forma explícita para $|Q_0|$, tenemos que como $T_0 \neq 0$

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{|Q_i|}{T_i} \leq 0 \qquad q.e.d. \tag{7.17}$$

COROLARIO 7.3.1. Si σ opera en ciclos reversibles

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{|Q_i|}{T_i} = 0. \tag{7.18}$$

DEMOSTRACIÓN. Si σ es reversible podemos invertir la dirección del ciclo compuesto construido en la demostración del teorema anterior, con el único resultado de un cambio de signo en las cantidades de calor $|Q_i|$ involucradas. Entonces, la ecuación (7.17) sigue siendo válida, pero en la forma siguiente

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{(-|Q_i|)}{T_i} \leq 0.$$

Este resultado combinado con la ecuación (7.17) conduce directamente a la ecuación (7.18).

COROLARIO 7.3.2. Si σ opera entre una distribución continua de fuentes

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \tag{7.19}$$

donde $\oint$ representa la integral realizada sobre todo el ciclo y $d'Q$ la cantidad de calor intercambiada entre el sistema σ y la *fuente* a la temperatura T. Si el ciclo de σ es reversible, entonces

$$\oint \frac{d'Q_{rev}}{T} = 0 \tag{7.20}$$

donde T es la temperatura del sistema o de la fuente indistintamente. En este caso omitimos el signo de valor absoluto en $d'Q$ porque puede ser positivo o negativo.

DEMOSTRACIÓN. Pasar de una distribución discreta de fuentes a una continua, es un proceso límite bien conocido, esto es

$$\lim_{\Delta_i \to 0} \sum_{i=1}^{n} \frac{|Q_i|}{T_i} = \int \frac{d'Q}{T}.$$

El teorema de Clausius contiene el resultado medular en esta formulación de la segunda ley de la termodinámica, en conexión con la construcción de la función entropía. Los teoremas siguientes sólo son los pasos formales necesarios para definir esta función.

TEOREMA 7.4. Si σ es un sistema termodinámico cualquiera y A y B representan dos de sus estados de equilibrio, entonces, para toda trayectoria que represente un proceso reversible entre A y B, el valor de la integral

$$\int_A^B \frac{d'Q_{rev}}{T}$$

es el mismo, independientemente de cuál sea la trayectoria seguida.

DEMOSTRACIÓN. En el espacio de estados del sistema σ, los estados A y B están conectados entre sí por trayectorias continuas que representan los diversos procesos reversibles que pueden ocurrir entre ambos. Sean I y II dos trayectorias arbitrarias. Entonces, el ciclo *AIBIIA* (véase la fig. 7.4) es reversible y, por tanto, de acuerdo con la ecuación (7.20)

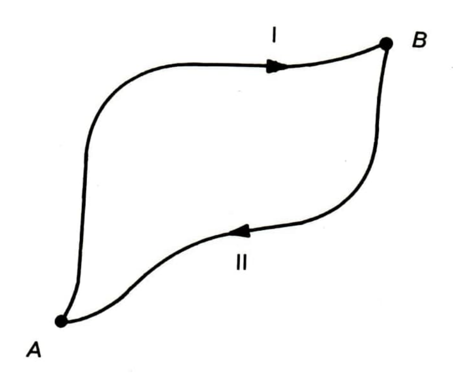


Figura 7.4

$$\oint_{AIBIIA} \frac{d'Q_{rev}}{T} = 0.$$

Claramente

$$\oint_{AIBIIA} = {}_{(I)}\int_A^B + {}_{(II)}\int_B^A = 0.$$

Ahora, si invertimos la dirección del proceso representado por II, lo único que ocurre es que las cantidades de calor involucradas cambian de signo y, por tanto

$${}_{(II)}\int_A^B \frac{d'Q_{rev}}{T} = - {}_{(II)}\int_B^A \frac{d'Q_{rev}}{T}$$

por lo que

$${}_{(I)}\int_A^B \frac{d'Q_{rev}}{T} = {}_{(II)}\int_A^B \frac{d'Q_{rev}}{T}$$

para I y II arbitrarios. *q.e.d.*

Este teorema nos demuestra que $d'Q/T$ es una diferencial exacta para todo proceso reversible y, por tanto, que la integral de línea $\int \frac{d'Q_{rev}}{T}$ es, para dichos procesos, una función de punto, de manera que su valor puede expresarse como la diferencia entre los valores numéricos de una función que depende solamente de los puntos extremos. De aquí surge de inmediato la siguiente:

DEFINICIÓN. *Sea σ un sistema dado y 0 uno de sus estados de equilibrio arbitrariamente seleccionado como un estado estándar. Si A es otro estado de equilibrio cualquiera, definimos la* **entropía** *de A con respecto a 0 como*

$$S(A) \equiv \int_0^A \frac{d'Q_{rev}}{T}. \tag{7.21}$$

TEOREMA 7.5. Si A y B son dos estados de equilibrio de un sistema σ

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{d'Q_{rev}}{T}. \tag{7.22}$$

DEMOSTRACIÓN. Tracemos una trayectoria reversible que vaya de A a B, pasando por el estado 0. Entonces, mediante el uso de una propiedad bien conocida de integrales de línea

$$\int_A^B \frac{d'Q_{rev}}{T} = \int_A^0 \frac{d'Q_{rev}}{T} + \int_0^B \frac{d'Q_{rev}}{T}$$

Por otra parte

$$\int_A^0 \frac{d'Q_{rev}}{T} = -\int_0^A \frac{d'Q_{rev}}{T} = -S(A)$$

y recurriendo a la ecuación (7.21) el resultado se obtiene trivialmente.

COROLARIO 7.5.1. La entropía de un sistema está determinada hasta una constante aditiva.

DEMOSTRACIÓN. Sea O' otro estado estándar arbitrariamente escogido y $S'(A)$ la entropía del estado A referida a O'. Por la ecuación (7.21)

$$S'(A) = \int_{0'}^A \frac{d'Q_{rev}}{T} = \int_{0'}^0 \frac{d'Q_{rev}}{T} + \int_0^A \frac{d'Q_{rev}}{T} = S(A) + \text{const.}$$

donde la constante es igual a la entropía de O referida a O'.

Con este teorema concluye la primera parte del programa previsto en los antecedentes de la segunda ley de la termodinámica. Hasta aquí hemos definido una nueva variable termodinámica[3], la entropía de un sistema, que como tal es una función de punto y, por lo tanto, su valor no depende de la trayectoria del proceso mediante el cual es alcanzado el estado de equilibrio a que se refiere. El teorema 7.5 simplemente establece un

[3]Es conveniente hacer notar que, por definición, S es una variable extensiva.

modo operacional para calcular diferencias de entropía entre estados de equilibrio, a saber, sustituir el proceso real por un proceso reversible entre dichos estados y calcular la integral de línea de $\frac{d'Q}{T}$ a lo largo de la correspondiente trayectoria. Si el proceso es infinitesimal, entonces el cambio en la entropía será dS, donde

$$dS = \frac{d'Q_{rev}}{T}. \tag{7.23}$$

Esta ecuación contiene explícitamente a T^{-1} como el factor integrante que convierte a la diferencial inexacta $d'Q$ en una diferencial exacta dS para procesos reversibles. En este caso, $d'Q$ está relacionada con otras variables de estado U, X_i, Y_i, a través de la ecuación (5.8), la cual sustituida en (7.23) genera una forma diferencial que relaciona exclusivamente variables termodinámicas, a saber

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}\left(dU - \sum_{i=1}^{n} X_i dY_i\right).} \tag{7.24}$$

Esta ecuación es tan importante en termodinámica que merece una atención especial, por lo que pospondremos su discusión para un capítulo posterior.

Vamos ahora a estudiar algunas propiedades de la función S, mediante las cuales lograremos llegar al segundo objetivo previsto, esto es, establecer un criterio sobre cuándo y en qué circunstancias puede ocurrir un proceso dado en un sistema cualquiera. Estas propiedades derivan del siguiente

TEOREMA 7.6. Si σ es un sistema cualquiera y A y B dos de sus estados de equilibrio, entonces

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S(B) - S(A) \tag{7.25}$$

para cualquier proceso entre A y B.

DEMOSTRACIÓN. Sea I una trayectoria que representa un proceso irreversible entre A y B, y R otra trayectoria que representa un proceso reversible (véase la fig. 7.5). Según el teorema de Clausius (7.3), como el ciclo $AIBRA$ no es reversible, se satisface la ecuación (7.19), a saber

$$\oint_{AIBRA} \frac{d'Q}{T} \leq 0.$$

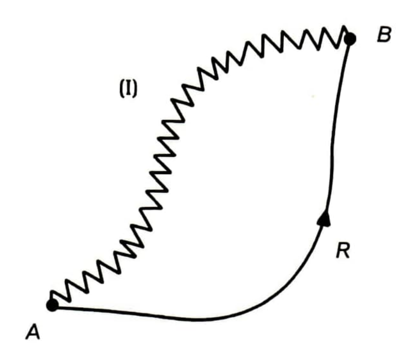


Figura 7.5

Obviamente

$$\oint_{AIBRA} \frac{d'Q}{T} = {}_{(I)}\int_A^B \frac{d'Q}{T} + {}_{(R)}\int_B^A \frac{d'Q_{rev}}{T} =$$

$$ {}_{(I)}\int_A^B \frac{d'Q}{T} + S(A) - S(B) \leq 0$$

de acuerdo con la ecuación (7.22) aplicada a la trayectoria R. De aquí se sigue que para I arbitraria entre A y B tenemos que

$$ {}_{(I)}\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S(B) - S(A). \qquad q.e.d.$$

Claramente, el signo de igualdad vale si en particular I es un proceso reversible, como ya hemos visto.

COROLARIO 7.6.1. (Principio de incremento de la entropía). **Para todo proceso que ocurre en un sistema aislado y cerrado, la entropía nunca puede disminuir.**

La demostración de este corolario es trivial. Como el sistema está aislado $d'Q = 0$ para toda porción de la trayectoria y, por tanto

$$S(B) \geq S(A). \qquad (7.26)$$

donde B y A representan las variables independientes que caracterizan los dos estados de equilibrio.

Esta desigualdad puede considerarse como el resultado que establece el criterio buscado para determinar cuándo y en qué condiciones puede ocurrir un proceso dado en un sistema σ. En primer lugar, es evidente que para un sistema adiabático existen estados de equilibrio que son

inalcanzables a partir de un estado inicial dado, a saber, todos aquellos para los cuales su entropía es menor que la entropía del sistema en su estado inicial. Esta pregunta surgió en la formulación de la primera ley de la termodinámica en relación con el problema de definir la función U.

En segundo lugar, la ecuación (7.26) establece que para procesos adiabáticos reversibles la entropía se conserva, resultado conocido también como el principio de la conservación de la entropía. También, podemos concluir que para sistemas aislados y cerrados el estado de equilibrio más estable es aquel cuya entropía tiene sus valor máximo consistente con la energía del sistema. Por último, cuando un sistema que *no* se encuentra térmicamente aislado de sus alrededores sufre un cambio de estado como consecuencia de un determinado proceso, la ecuación (7.26) debe aplicarse con especial cuidado. En efecto, bajo estas circunstancias el sistema intercambia calor con sus alrededores, sin embargo, el complejo formado por el sistema y sus alrededores, esto es, el universo termodinámico, sí se comporta como un sistema aislado. Si designamos por $(\Delta S)_\sigma$ y $(\Delta S)_a$ a los cambios respectivos en las entropías del sistema y de sus alrededores, la ecuación (7.26) establece que

$$(\Delta S)_\sigma + (\Delta S)_a \geq 0$$

o

$$(\Delta S)_{univ.} \geq 0. \tag{7.27}$$

Esta desigualdad establece que dado un sistema termodinámico cerrado, todo proceso que en él ocurra debe ser tal que la entropía del universo *no disminuya.* Este criterio rige tanto para procesos espontáneos o irreversibles como para procesos reversibles; en este último caso, el cambio neto en la entropía del universo es igual a cero.

Es conveniente hacer notar que, de acuerdo con la ecuación (7.26), la segunda ley de la termodinámica puede enunciarse de la siguiente forma:

"Todo proceso que resulte en la disminución de la entropía en un sistema aislado, es imposible".

EJEMPLO. Para ilustrar las ideas arriba expuestas, consideremos la expansión libre de un gas ideal que inicialmente ocupa un volumen V_i a la temperatura T hasta ocupar un volumen V_f. Queremos calcular el cambio de entropía del universo.

SOLUCIÓN. Como la expansión es libre, $W = 0$. Además, por los experimentos de Joule-Gay Lussac sabemos que U es sólo función de T y ésta

no cambia para un gas ideal en este proceso, luego podemos concluir de acuerdo con la primera ley, que $Q = 0$. Esto, sin embargo, no implica que $(\Delta S)_{gas} = 0$, ya que el proceso no es reversible. Por tanto, no es aplicable la ecuación (7.22) para calcular cambios de entropía. Para calcular $(\Delta S)_{gas}$ sustituimos el proceso real por uno reversible entre ambos estados, por ejemplo, una expansión isotérmica reversible entre V_i y V_f.

En este proceso el gas absorbe cierta cantidad de calor Q de una fuente térmica a la temperatura T (los alrededores) y realiza un trabajo W. Como $\Delta U = 0$, $Q = W$, por otra parte

$$W_{i \to f} = \nu \mathcal{R} T \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \nu \mathcal{R} T \ln \frac{V_f}{V_i} > 0, \, (V_f > V_i).$$

Entonces

$$(\Delta S)_{gas} = \int_i^f \frac{d'Q_{rev}}{T} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{W}{T} = \nu \mathcal{R} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

ya que el proceso es isotérmico. En este caso particular de un proceso isotérmico y reversible, los alrededores, esto es, la fuente térmica a temperatura T, le ceden al gas Q unidades de calor y, por tanto

$$(\Delta S)_{alr} = - \frac{Q_{rev}}{T}$$

de manera que $(\Delta S)_{univ} = 0$, concordante con la ecuación (7.27).

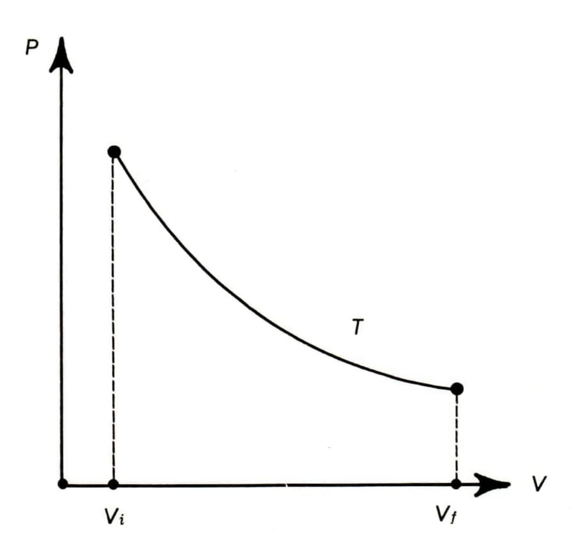


Figura 7.6

Para el proceso real irreversible $(\Delta S)_{gas}$ es igual a $\nu \mathscr{R} \ln \frac{V_f}{V_i}$, pues recordemos que S es función de punto. En este caso $(\Delta S)_a = 0$, ya que el sistema no intercambia calor con sus alrededores y, por lo tanto, $(\Delta S)_{univ} > 0$, concordantemente con el resultado expresado por el corolario 7.6.1 para procesos irreversibles.

Para terminar esta sección es importante señalar que para algunos procesos reversibles es posible obtener expresiones explícitas para el cambio de entropía entre los dos estados de equilibrio afectados por el proceso. Estos procesos son:

a) Proceso adiabático reversible; trivialmente, $\Delta S = 0$.

b) Proceso isotérmico reversible. En este caso T puede salir del integrando en la ecuación (7.22) y así

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}. \tag{7.28}$$

Los cambios de fase como evaporación, sublimación y fusión, son ejemplos típicos de estos procesos. En cada caso, Q_{rev} recibe el nombre de **calor latente asociado a la transformación**.

c) Procesos isométricos reversibles. Si U se expresa como función de T y V para sistemas químicos con dos grados de libertad, entonces por la ecuación (7.24) con $d'W = - pdV$

$$(\Delta S)_V = \int_i^f \frac{d'Q_{rev}}{T} = \int_i^f \frac{(dU)_V}{T} = \int_i^f C_V \frac{dT}{T} \tag{7.29}$$

puesto que $(dU)_V = C_V dT$.
Si, en particular, el sistema es un gas monatómico ideal

$$\Delta S = \frac{3}{2} \nu \mathscr{R} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

d) Procesos isobáricos reversibles. Usando la definición de capacidad calorífica a presión constante, obtenemos

$$\Delta S = \int_i^f \frac{d'Q_{rev}}{T} = \int_i^f \frac{C_p dT}{T} \tag{7.30}$$

que para gases monatómicos ideales se reduce a

$$\Delta S = \frac{5}{2} \nu \mathscr{R} \ln \frac{T_f}{T_i}.$$

En general, la integración de la ecuación (7.22) puede realizarse utilizando la forma diferencial (5.8) para $d'Q_{rev}$, pero cada problema requerirá un tratamiento especial para realizarlo. Varios ejemplos de ello se verán en los capítulos subsecuentes.

LA ENTROPÍA COMO UNA MEDIDA DEL ÍNDICE DE RESTRICCIÓN

En el capítulo 4 hicimos notar que hay una relación estrecha entre los conceptos de restricción, grados de libertad y trabajo. Más aún, expusimos con claridad que al remover una restricción en un sistema dado se induce un proceso durante el cual el sistema realiza trabajo y alcanza un estado de equilibrio con una restricción menos y, por consiguiente, un grado de libertad menos. En un lenguaje llano diríamos que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio menos restringido que el estado inicial. Así como en la discusión de la ley cero surge la necesidad de ordenar a un conjunto de sistemas con base en su grado relativo de calentamiento, proceso que al ser racionalizado da origen al concepto de temperatura, nos preguntamos si es posible ordenar a un conjunto de sistemas con base en su grado de restricción. Antes de responder esta pregunta tendremos que encontrar una forma operacional para definir el concepto restricción. Vamos a proceder por analogía con la ley cero, donde recurrimos a paredes adiabáticas y diatérmicas para definir operacionalmente lo que entendemos como equilibrio térmico, cuyo establecimiento implica la existencia de la temperatura. Entonces, ¿cómo proceder para determinar un método que nos permita definir el grado o índice de restricción de un sistema en equilibrio?

A fin de responder esta pregunta es necesario considerar varios hechos. El primero es que se pueden inducir procesos en **sistemas aislados** sin afectar el estado del sistema. Por ejemplo, en el sistema representado en la figura 4.2, la remoción del cerrojo se puede hacer sin afectar los valores de las variables termodinámicas que describen el estado inicial del gas, el sistema en cuestión. Lo mismo ocurre en el caso de la membrana semipermeable del sistema representado en la figura 4.3. Con éstos y otros ejemplos que el lector fácilmente puede idear, reconocemos la validez de este hecho. En segundo lugar, puesto que las restricciones, que están descritas por variables de estado, fijan o determinan el número de grados de libertad en un sistema, el índice de restricción forzosamente dependerá de los valores de ellas. Esto es, al igual que la temperatura, el índice de restricción es una función de las restricciones, o sea, otra función de estado. Finalmente, en un sistema aislado las restricciones *sólo* pueden actuar sobre variables extensivas,

por ejemplo, extensión del sistema, energía, masa, etc. Para controlar una variable intensiva el sistema *no* puede estar aislado. Si queremos controlar la temperatura θ y mantenerla constante, es preciso reemplazar las paredes adiabáticas por paredes diatérmicas. Para mantener una presión constante es necesario permitir una interacción mecánica con los alrededores, por ejemplo, a través de un pistón, y así en otros casos similares. En resumen, para un sistema *aislado* el índice de restricción, que denotaremos C y está pendiente de medirse, es una función de estado que sólo puede depender de las variables extensivas. Esto es

$$C = C(Y_1, Y_2, \ldots Y_n) \tag{7.31}$$

si hay n grados de libertad.

Ahora vamos a idear un experimento para medir C. Por razones estrictamente pedagógicas elegimos la expansión libre de un gas aislado de sus alrededores. El resultado que obtendremos no dependerá de la naturaleza del sistema, por lo cual será válido para cualquier sistema termodinámico. Imaginemos un gas cualquiera encerrado en un recipiente con paredes adiabáticas y que inicialmente está en equilibrio a una presión $p_i >> p_a$, donde p_a es la presión del medio ambiente, por ejemplo, la presión atmosférica, (véase la figura 7.7). Si desplazamos el pistón hacia la derecha hasta una presión final $p_f = p_a$, el gas se expande libremente y debido a que el sistema es adiabático $Q = W = 0$, por lo tanto $\Delta U = 0$, esto es, su energía permanece constante. El desplazamiento del pistón no afecta el estado inicial del gas. En el proceso inducido se alcanza un estado final en el cual $p_f = p_a$; se pierde una restricción; hay un grado de libertad menos, y la energía interna es constante.

Para medir C supongamos que realizamos este proceso en una secuencia de pasos de manera que por cada sucesión de expansiones libres el volumen aumenta y la presión disminuye hasta que $p_f = p_a$. Podemos producir esta secuencia al introducir un conjunto de membranas (véase la figura 7.8) que al perforarse sucesivamente permitan al gas

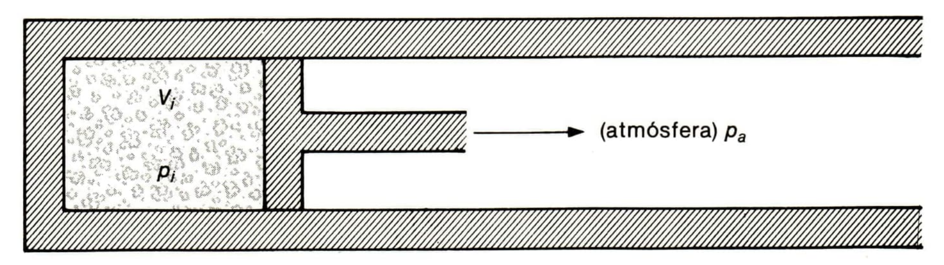


Figura 7.7. $(p_i \gg p_a)$.

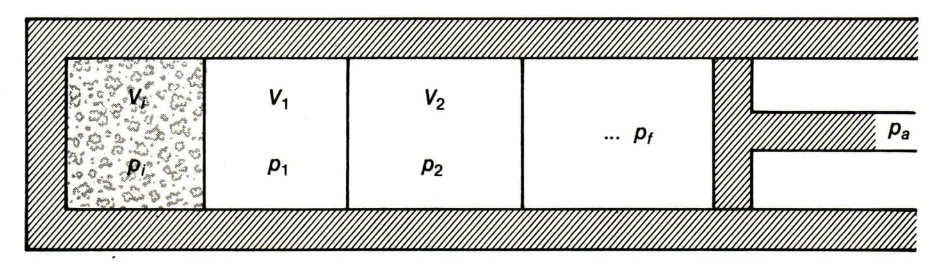


Figura 7.8 $p_f = p_a$

expandirse hasta que en el enésimo paso ($n > 1$) se logre el estado deseado. Obsérvese que en cada proceso intermedio la perforación de la membrana no afecta el estado del gas y que sucesivamente $V_i < V_1 < V_2 \ldots$ y $p_i > p_1 > p_2 > \ldots > p_f = p_a$. En cada etapa el grado o índice de restricción variará una cierta cantidad ΔC, de manera que si se desea restaurar el gas a su estado inmediato anterior hay que realizar trabajo en contra de él, es decir, hay que comprimirlo. Además, por ser expansiones libres, en cada una de ellas y, consecuentemente, en el proceso total, U = const. Es evidente que para medir el cambio en la restricción *no* podemos usar el proceso inducido, pues Q y W son cero y U = const.

Obviamente, el estado del sistema cambia porque la pareja (p, V) altera sus valores y por la ecuación de estado, también θ cambia. Pero esto es una consecuencia de la ley cero, que no es útil para cuantificar C. Si el proceso inducido no aclara nada al respecto, podemos recurrir al proceso inverso, esto es, aquel mediante el cual se restaura la restricción original. En nuestro ejemplo y refiriéndonos a la figura 7.8, comprimiríamos el gas a partir del estado en que $p = p_{atm}$. Sin embargo, esta compresión *no* puede ser arbitraria puesto que para medir una variable de estado, a saber C, el sistema debe pasar por una secuencia de estados de equilibrio; en otras palabras, la compresión debe ser **reversible**. En este caso $d'W_{rev}$ es una cantidad medible que representa el trabajo realizado sobre el sistema en la etapa del proceso en la cual el índice de restricción varía por dC. No obstante, es insuficiente asociar una cantidad con la otra pues en el proceso original, el inducido, C depende sólo de variables extensivas, por lo que en su medición debemos eliminar cualquier influencia de variables intensivas.

Debido a que en una compresión adiabática la temperatura del gas aumenta, al elegir $d'W_{rev}$ como un parámetro medible tenemos que considerar que a mayor temperatura menor es la compresibilidad y mayor la cantidad de trabajo necesaria para realizar la compresión. De esta manera, el cambio en C producido en el proceso inducido entre los dos estados considerados, no sería igual al cambio en el proceso inverso.

Para compensar esta diferencia dividimos $d'W_{rev}$ entre una función arbitraria pero bien definida de la temperatura empírica del gas, llamémosla $g(\theta)$, de manera que

$$dC = \frac{d'W_{rev}}{g(\theta)} \tag{7.32}$$

sea numéricamente igual al cambio en C en el proceso inducido entre dichos estados.

Otra variante del método surge cuando en la compresión adiabática reversible del gas la energía interna cambia (pues $d'Q = 0$) y el objetivo del procedimiento es (imitar) de manera fiel el proceso original, donde $U=$ const. Para lograr este objetivo es necesario remover las paredes aislantes del sistema y ponerlo en contacto con un recipiente térmico al cual le pueda ceder la cantidad necesaria de calor para mantener constante la energía interna. En otras palabras, en el proceso de restaurar una restricción en el sistema aislado, no podemos mantener a éste como tal, hay que ponerlo en contacto, térmico en este caso, con los alrededores.

De acuerdo con estas observaciones, la ecuación (7.32) es independiente de θ; U se mantiene constante, y mediante la ecuación (6.1), donde $d'W > 0$ y $d'Q$ es negativo, tenemos que

$$dC = \frac{dU - d'Q_{rev}}{g(\theta)}.$$

pero como $U =$ const, $dU = 0$ y

$$dC = -\frac{d'Q_{rev}}{g(\theta)}. \tag{7.33}$$

Este resultado contiene el aspecto fundamental de todo el proceso: el incremento o la disminución del índice de restricción para un sistema *arbitrario*, puede obtenerse al dividir el calor transferido reversiblemente entre el sistema y una fuente a la temperatura θ en un *proceso inverso* al proceso inducido, consecuencia de remover una restricción, entre una función bien definida pero hasta ahora arbitraria de la temperatura empírica θ. Es conveniente subrayar que a pesar de haber obtenido este resultado mediante un gas cualquiera, no contiene ningún parámetro que dependa de la naturaleza del gas (o del sistema empleado) y, por lo tanto, es válido para cualquier sistema, así como para un proceso reversible.

Si integramos la ecuación (7.33) entre dos estados de equilibrio arbitrarios, que en el ejemplo discutido serían $p = p_{atm}$, $V = V_f$ y $p = p_i$, $V = V_i$, obtenemos que

$$\Delta C \equiv C_f - C_i = - \int_i^f \frac{d'Q_{rev}}{g(\theta)} \tag{7.34}$$

donde ΔC es la diferencia del "índice o grado de restricción" entre ambos estados. Este resultado puede compararse con la ecuación (7.22) a fin de deducir que si $g(\theta)$ es igual a la temperatura termodinámica T, lo cual es perfectamente legítimo pues $g(\theta)$ es arbitraria, concluimos que

$$\boxed{S = -C} \tag{7.35}$$

es decir, la entropía es una medida del índice o grado de **desorganización** de un sistema en un estado de equilibrio.

El contenido físico de los resultados anteriores es suficientemente importante para dedicarle unas cuantas líneas más. Dado un sistema arbitrario, aislado y en un estado de equilibrio caracterizado por n restricciones, la remoción sucesiva de una a una de ellas, induce procesos al final de los cuales n disminuye en 1, 2, etc. y $C_n > C_{n-1} > C_{n-2} > \ldots$, etc. Consecuentemente, $S_n < S_{n-1} < S_{n-2} < \ldots$, etc. Esta última desigualdad representa el contenido de la ecuación (7.26) cuyo significado es obvio. La entropía, como una medida de la carencia de organización de un sistema aislado, nunca disminuye ante procesos inducidos. Debido a que en todos estos procesos se produce trabajo útil, se puede concebir a la entropía como una medida de la capacidad de un sistema para realizar trabajo útil. Lamentablemente, esta interpretación es compartida por otras funciones para diferentes tipos de procesos, como veremos en un capítulo posterior. Por otra parte, si queremos imponer restricciones adicionales a un sistema dado, es necesario ponerlo en contacto, por lo general térmico y mecánico, con el exterior y suministrarle trabajo durante el proceso; de esta manera las desigualdades anteriores se invierten.

Por último, la ecuación (7.34) es tan operativa como las ecuaciones que definen a θ y a U [confróntense las ecuaciones (2.9) y (5.1)]. En efecto, especificada $g(\theta)$, el cociente $\frac{d'Q_{rev}}{g(\theta)}$ puede calcularse de manera directa a partir de las propiedades térmicas, C_Y, y mecánicas de un sistema (β y κ_T) mediante ecuaciones como (6.18 *a*), (6.20 *a*), etc. discutidas en el capítulo 6. Así pues, ΔC es una variable extensiva perfectamente determinable.

PROPIEDADES EXTREMALES DE LA ENTROPÍA

En la sección anterior indicamos que la remoción progresiva de restricciones en un sistema aislado implica un incremento igualmente

progresivo en la entropía. En cada estado de equilibrio con un número de restricciones menor en la unidad que el estado precedente, la entropía es un máximo sujeto a las restricciones que caracterizan a dicho estado. Una restricción imprescindible es U = const., pues el sistema está aislado. Éste es el contenido físico de las afirmaciones referentes a la ecuación (7.26).

Ahora bien, consideremos cualquier proceso inverso al proceso inducido, para obtener uno de estos estados de equilibrio sujetos a un conjunto determinado de restriccioness $\mathscr{C}_0$. Para dicho proceso

$$\Delta S < 0 \tag{7.36}$$

Esta ecuación que es muy problemática en la termodinámica, sólo es válida entre dos estados de equilibrio cuando el proceso empleado es *inverso* al proceso inducido mediante el cual el sistema obtuvo su estado de equilibrio inicial. Además, en este proceso inverso el sistema *no puede* mantenerse aislado.

La ecuación (7.36) implica que para *cualquier* proceso infinitesimal *inverso* al proceso que conduce al sistema a su estado de equilibrio, la diferencial de S puede ser cero. En efecto, "si un sistema está en equilibrio sujeto a ciertas restricciones $\mathscr{C}_0$, para toda variación infinitesimal para la cual $\mathscr{C}_0$ se mantenga constante y que corresponda a un proceso inverso al inducido para llevar al sistema al estado con $\mathscr{C}_0$ en condiciones de aislamiento, $\delta S = 0$". Esto es

$$(\delta S)_{\mathscr{C}_0} = 0 \tag{7.37}$$

donde δ representa un proceso virtual caracterizado por las siguientes condiciones:

a) El proceso conduce al sistema *no aislado* a otro estado de equilibrio.
b) En caso de obtenerse, el nuevo estado de equilibrio tendría al menos $\mathscr{C}_0 + 1$ restricciones.
c) Las restricciones del estado inicial $\mathscr{C}_0$ se mantienen constantes.
d) El calificativo "virtual" se refiere a que en la ecuación (7.37) *no* se requieren las características del nuevo estado de equilibrio más restringido.

La ecuación (7.37) da lugar a una ecuación diferencial que puede expresarse en términos de ciertos coeficientes al multiplicar las variaciones de las variables independientes que deben anularse. De lo anterior se obtienen relaciones entre variables termodinámicas que carac-

terizan al estado de equilibrio inicial. Es importante esta aclaración, porque muchos autores confunden las consecuencias o el contenido de la ecuación (7.37) al afirmar que con ella se define al estado de equilibrio, lo cual es incorrecto pues la termostática, por naturaleza, sólo puede estudiar sistemas en estado de equilibrio. Entonces no es necesario definir dichos sistemas mediante ecuaciones de este tipo, basta con describirlos. Estos resultados son muy importantes en el estudio de potenciales termodinámicos, estabilidad y otras aplicaciones de la termodinámica, como veremos más adelante.

PROBLEMAS

7.1. Dadas dos fuentes térmicas, una que contiene vapor de agua y otra hielo, demostrar, usando la ecuación (7.11) y la definición de unidad en la escala universal, cómo puede determinarse la temperatura de un determinado cuerpo.

7.2. Un cilindro con paredes metálicas y equipado con un pistón contiene un gas cualquiera. Si los alrededores del gas y del cilindro los constituyen la atmósfera del recinto donde se encuentran, ¿puede ocurrir un proceso como resultado de la disminución de la entropía del sistema? Suponer que las paredes del cilindro no cambian de estado en el proceso.

7.3. Obtener la ecuación (7.30) mediante la definición de entalpía, $H = U + pV$.

7.4. Calcular la entropía para un sólido paramagnético ideal, es decir, la magnetización $k = \frac{c}{T}\mathcal{H}$, c = const., y mostrar que cuando κ aumenta, S disminuye. Suponer U = const.

7.5. Esboze usted los pasos a seguir para recuperar los enunciados de Kelvin y Planck a partir de la entropía, entendida como el índice de restricción negativo.

7.6. Describir experimentos conducentes a la ecuación (7.32) con otro sistema que no sea un gas.

7.7. Discuta si es correcta o no la siguiente aseveración: toda máquina térmica operando (en ciclos) reversiblemente entre *dos* fuentes térmicas es necesariamente una máquina que describe el ciclo de Carnot.



Ecuaciones de Gibbs-Duhem y *TdS*

Según demostramos en el capítulo anterior, si en un sistema termodinámico σ se realiza un proceso infinitesimal y reversible en el cual σ intercambia una cantidad de calor $d'Q$ con una fuente a la temperatura T, el cambio en su entropía está dado por

$$dS = \frac{d'Q_{rev}}{T}.$$

Más aún, la variación en la energía interna del sistema, para dicho proceso, está dada según la ecuación (7.24) por

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^{n} X_i dY_i. \tag{8.1}$$

Esta ecuación, válida sólo para procesos reversibles, involucra las dos leyes de la termodinámica. Además, debido a que es una relación que contiene solamente variables de estado del sistema, constituye la base para aplicar la termodinámica a problemas físicos y, por tanto, puede considerarse la ecuación fundamental de la termodinámica. Nótese que a pesar de que cada diferencial que aparece en ella no es una diferencial exacta, la suma de las diferenciales igual a dU, sí lo es.

Vamos ahora a deducir algunos resultados importantes a partir de la ecuación (8.1). En primer lugar, esta ecuación indica que para un sistema dado, las $(n + 1)$ variables extensivas S, $Y_1, \ldots, Y_n \ldots$ forman un conjunto completo en cuanto a que $U = U(S, Y_1, \ldots, Y_n)$ especifica completamente la energía del sistema. Entonces, $S = S(U, Y_1, \ldots, Y_n)$ define a su vez a la entropía del sistema. Como U es una función de punto

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Y_i} dS + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i}\right)_{S,\ \prod\limits_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} Y_j} dY_i. \tag{8.2}$$

Comparando (8.1) y (8.2) tenemos que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\prod_{j=1}^{n} Y_j} \quad , \quad X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial Y_j}\right)_{S \prod_{j=1}^{n}{}' Y_j} \tag{8.3}$$

donde $\prod_{j=1}^{n}{}' \; Y_j = \prod_{j=1}^{n} Y_{j(j \neq i)}$ para simplificar la notación. Es evidente que en estas ecuaciones las variables intensivas $T, X_1, \ldots, X_n$ aparecen expresadas en función de las $(n + 1)$ variables extensivas S, $Y_1, \ldots, Y_n \ldots$

Sin embargo, con base en que U es una variable extensiva, la ecuación (8.1) puede expresarse en una forma ligeramente distinta. Supongamos que cada variable extensiva sufre un incremento por un factor constante λ. Entonces, si U es una función homogénea de primer grado,

$$\lambda U(S, Y_1, \ldots, Y_n) = U(\lambda S, \lambda Y_1, \ldots, \lambda Y_n). \tag{8.4}$$

Al diferenciar la ecuación (8.4) con respecto a λ y omitir índices, obtenemos

$$U(S, Y_1, \ldots, Y_n) = \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)}\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial U}{\partial(\lambda Y_i)}\frac{\partial(\lambda Y_i)}{\partial \lambda}$$

$$= \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial U}{\partial(\lambda Y_i)} Y_i \tag{8.5}$$

para toda λ. En particular, esta ecuación es válida para $\lambda = 1$ y, por tanto, usando las ecuaciones (8.3), obtenemos que

$$U = TS + \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i \tag{8.6}$$

La ecuación (8.6) se llama forma de Euler para la energía interna. En particular, para un sistema químico formado por una sola componente

$$U = TS - pV + \mu\nu. \tag{8.7}$$

Diferenciando (8.6)

$$dU = TdS + SdT + \sum_{i=1}^{n} X_i dY_i + \sum_{i=1}^{n} Y_i dX_i$$

y usando la ecuación (8.1), obtenemos

$$SdT + \sum_{i=1}^{n} Y_i dX_i = 0 \tag{8.8}$$

que es la llamada ecuación de Gibbs-Duhem para el sistema en cuestión.

En el caso particular de un sistema químico que obedezca a la ecuación (8.7), esta ecuación se reduce a

$$SdT - Vdp + \nu d\mu = 0$$

$$d\mu = -\frac{S}{\nu} dT + \frac{V}{\nu} dp \tag{8.9a}$$

$$d\mu = -s^* dT + v^* dp. \tag{8.9b}$$

La ecuación de Gibbs-Duhem es, pues, una ecuación diferencial para el potencial químico de un sistema termodinámico. Si conocemos la ecuación de estado y la entropía en términos de las variables intensivas, (8.9*b*) se puede integrar para encontrar μ. Véase que en general la ecuación de Gibbs-Duhem representa una relación en forma diferencial entre las variables intensivas que describen los estados de equilibrio del sistema. Cuando se conoce la ecuación de estado

$$Y_i = (X_1, \ldots, X_n, T), \ldots, \text{ para toda } i,$$

así como S, en función de estas variables, se puede integrar para encontrar esta relación en forma explícita. El cálculo específico del potencial químico en términos de las variables intensivas adecuadas, lo discutiremos después para los diferentes sistemas que estudiemos en las diversas aplicaciones.

ECUACIONES *TdS*

Vamos ahora a considerar un sistema termodinámico σ descrito solamente por dos variables independientes. Si este sistema es un fluido y sufre un proceso infinitesimal y reversible entre dos estados de equilibrio, el cambio en su energía interna estará dado, de acuerdo con la ecuación (8.1), por

$$dU = TdS - pdV$$

o bien

$$TdS = dU + pdV. \tag{8.10}$$

EJEMPLO. Para un gas monatómico ideal, $U = \frac{3}{2}\nu\mathscr{R}T$, $p = \frac{\nu\mathscr{R}T}{V}$

$$dS = \frac{3}{2}\nu\mathscr{R}\frac{dT}{T} + \nu\mathscr{R}\frac{dV}{V}$$

$$\therefore S_f - S_i = \frac{3}{2}\nu\mathscr{R} \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu\mathscr{R} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

o bien

$$S = \frac{3}{2}\nu\mathscr{R} \ln T + \nu\mathscr{R} \ln V + S_0$$

donde S_0 es una constante indeterminada.

La ecuación (8.10) permite encontrar un gran número de relaciones entre variables termodinámicas que describen al sistema y éstas pueden expresarse en su forma estándar, es decir, en términos de una variable de estado p, V o T y $\varkappa$, β y C_p.

Tomemos a T y V como variables independientes. Entonces

$$U = U(T, V)$$

$$S = S(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{8.11}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \tag{8.12}$$

Sustituyendo las ecuaciones (8.11) y (8.12) en (8.10) obtenemos que

$$\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right\}dT = \left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p\right\}dV. \tag{8.13}$$

a) Para un proceso a V constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \tag{8.14}$$

b) Para un proceso a T constante

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T . \tag{8.15}$$

Como S es una función de punto, es decir, su diferencial es exacta, sabemos que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V\,\partial T} . \tag{4.20}$$

A partir de (8.14) y (8.15) obtenemos los siguientes resultados

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial V} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V\,\partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial T}\right].$$

Igualando términos, tenemos que

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{8.16}$$

y por tanto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\varkappa} \tag{8.17}$$

Sustituyendo las ecuaciones (8.14) y (8.17) en (8.12), obtenemos

$$TdS = C_V dT + \frac{\beta}{\varkappa} TdV \tag{8.18}$$

La ecuación (8.18) dividida entre T, representa el cambio de entropía de un sistema cuando éste sufre un proceso infinitesimal reversible tal que $T \to T + dT$; $V \to V + dV$. TdS representa el calor cedido o absorbido por el sistema. Para un proceso finito.

$$\int_i^f dS = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\varkappa} dV. \tag{8.19}$$

Si C_V es constante y σ es un gas ideal

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu \mathscr{R} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

que es el resultado obtenido en el ejemplo anterior. Conviene enfatizar que la ecuación (8.19) es aplicable a cualquier par de estados de equilibrio *i* y *f*, independientemente de cómo se haya pasado de uno al otro.

De la ecuación (8.16), si σ es un gas ideal

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\beta}{\varkappa} - p = \frac{Tp}{T} - p = 0$$

luego, $U = U(T)$. Vemos entonces que la ecuación de la energía de un gas ideal, es una consecuencia de la segunda ley y no un postulado independiente, concerniente a la ecuación de la energía.

De la primera ley

$$d'Q = dU + pdV$$

y de la ecuación (8.11), tenemos que

$$d'Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV.$$

Dividiendo entre dT y tomando un proceso isobárico, esta ecuación se reduce a

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]. \tag{8.20}$$

Sustituyendo la ecuación (8.16) en (8.20) obtenemos

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{8.21}$$

o bien

$$C_p - C_V = T\frac{\beta}{\varkappa}\beta V$$

y por lo tanto

$$\boxed{C_p - C_V = \frac{\beta^2 TV}{\varkappa}} \tag{8.22}$$

Esta ecuación es válida para todo estado de agregación de la materia, es decir, sólidos, líquidos o gases. Nótese que

$$\beta^2\frac{TV}{\varkappa} > 0$$

por lo que

$$C_p > C_V.$$

EJEMPLO. Calcular el potencial químico para un gas ideal.
De la ecuación (8.9*a*)

$$d\mu = -\frac{S}{\nu}\,dT + \frac{V}{\nu}\,dp$$

y también

$$\frac{S}{\nu} = c_V^* \ln T + \mathscr{R} \ln V + \text{const.}$$

y

$$pV = \nu \mathscr{R} T.$$

De esta última ecuación

$$\ln V = \ln \nu\mathscr{R} + \ln T - \ln p$$

luego

$$\frac{S}{\nu} = (c_V^* + \mathscr{R}) \ln T - \mathscr{R} \ln p + \mathscr{R} \ln \nu\mathscr{R} + \frac{S_0}{\nu}$$

$$= c_p^* \ln T - \mathscr{R} \ln p + \mathscr{R} \ln \nu\mathscr{R} + \frac{S_0}{\nu}.$$

Entonces

$$d\mu = -c_p^* \ln T dT + \mathscr{R} \ln p dT - \left(\mathscr{R} \ln \nu\mathscr{R} + \frac{S_0}{\nu}\right) dT + \mathscr{R} T \frac{dp}{p}$$

$$d\mu = -c_p^* \ln T dT - \left(\mathscr{R} \ln \nu\mathscr{R} + \frac{S_0}{\nu}\right) dT + d(\mathscr{R} T \ln p).$$

Integrando

$$\mu = -c_p^*(T \ln T - T) - \left(\mathscr{R} \ln \nu\mathscr{R} + \frac{S_0}{\nu}\right) T + \mathscr{R} T \ln p + \text{const.}$$

$$\mu = -c_p^* T \ln T + T\left(c_p^* + \frac{S_0}{\nu}\right) - \mathscr{R} T \ln \frac{\nu\mathscr{R}}{p} + \text{const.} \quad (8.23)$$

La ecuación (8.23) expresa $\mu = \mu(T, p)$ para un gas ideal. Sin embargo, conviene pasar a otras representaciones. Usando la ecuación del gas ideal

$$\mu = -(c_p^* - \mathcal{R})\, T \ln T - \mathcal{R}\, T \ln V + T\left(c_p^* + \frac{S_0}{\nu}\right) + \text{const.}$$

o sea

$$\mu = -\, c_V^*\, T \ln T - \mathcal{R}\, T \ln V + T\left(\frac{5}{2}\,\mathcal{R} + \frac{S_0}{\nu}\right) + \text{const.}$$

$$U^* = c_v^* T = \frac{3}{2}\mathcal{R}\, T.$$

De manera que

$$\mu = -\, \tfrac{3}{2}\mathcal{R}\, T \ln T - \mathcal{R}\, T \ln V + T\left(\frac{5}{2}\,\mathcal{R} + \frac{S_0}{\nu}\right) + \text{const.}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\ln T^{3/2\mathcal{R}}\, V^{\mathcal{R}} + \left(\frac{5}{2}\,\mathcal{R} + \frac{S_0}{\nu}\right) + \frac{\mu_0}{T} \tag{8.24}$$

que expresa $\mu = \mu(T, V)$.

De las ecuaciones (8.14) y (8.16) se pueden deducir todavía algunas relaciones importantes. En efecto

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial T\, \partial V} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T\, \partial V}\right) \tag{8.25a}$$

pero de (8.16)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

luego, por ser U una diferencial exacta

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \tag{8.25b}$$

En este punto conviene regresar a la representación $X - Y$ que comenzamos a discutir en el capítulo 6. Si partimos de que $d'Q_{rev} = TdS$ y escogemos a T y Y como variables independientes, esto es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y dT + \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T dY$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Y dT + \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_T dY$$

vemos que

$$\left(\frac{d'\,Q_{rev}}{dT}\right)_Y = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Y \equiv C_Y. \tag{8.26}$$

Por otra parte

$$TdS = dU - XdY$$

entonces

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_T - X \tag{8.27}$$

que establece una relación entre los coeficientes diferenciales que aparecen en las expresiones para dS y dU.

Al diferenciar (8.26) con respecto a Y y (8.27) con respecto a T, así como recordar que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial Y}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial Y\,\partial T}\right)$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_T = X - T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y \tag{8.28}$$

que es la generalización de la ecuación (8.16) a cualquier sistema con dos variables independientes y constituye un criterio para determinar cuando un sistema, conocida su ecuación de estado, es o no ideal. Como indicamos anteriormente, el sólido dieléctrico cuya ecuación de estado es la ecuación (3.21); el sólido paramagnético que obedece a la ecuación de Curie; la barra elástica descrita por la ecuación

$$\tau = k\,T\,(L - L_0) \tag{8.29}$$

donde k es una constante, y otras más satisfacen la condición $\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_T = 0$, U es sólo función de T y por tanto son ideales. Este resultado es consecuencia de la segunda ley de la termodinámica. También a partir de las ecuaciones (8.27) y (8.28) obtenemos

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y = -\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T \tag{8.30}$$

que es una de las llamadas relaciones de Maxwell.

Al sustituir las ecuaciones (8.26) y (8.30) en dS, obtenemos

$$dS = \frac{C_Y}{T}\,dT - \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y dY. \tag{8.31}$$

Como dS es una diferencial exacta, debe cumplirse que

$$\frac{\partial}{\partial Y}\left(\frac{C_Y}{T}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 X}{\partial T^2}\right)_Y$$

esto es, la igualdad

$$\left(\frac{\partial C_Y}{\partial Y}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 X}{\partial T^2}\right)_Y \tag{8.32}$$

no sólo implica la dependencia de C_Y con Y en términos de la ecuación de estado, sino también establece el criterio que deben satisfacer los coeficientes diferenciales de dS para que S sea una función de estado. Es importante recordar que en la pág. 36 señalamos que los coeficientes diferenciales no pueden ser arbitrarios en la ecuación de estado. Además, los valores experimentales de C_Y que son compatibles con una ecuación de estado a fin de que dS sea exacta, deben satisfacer la ecuación (8.32).

Análogamente, en la representación X, T la condición de compatibilidad es

$$\left(\frac{\partial C_X}{\partial X}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial T^2}\right)_X \tag{8.33}$$

EJEMPLO. Supongamos que los datos de estado para un fluido satisfacen las ecuaciones

$$\beta = -\frac{T}{V}f(p), \qquad k = \frac{e^{-p}}{V}\,T^{1/2}$$

donde $f(p)$ es una función indeterminada de p. Para que esta información sea compatible con la ley cero es necesario que se satisfaga la condición

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_p$$

lo cual implica que

$$f(p) = \frac{e^{-p}}{2T^{3/2}}.$$

Esta información no es compatible con cualquier dato para C_p. En efecto, si tenemos que

$$C_p = -ap^2 T$$

de acuerdo con (8.33)

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -2apT = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\right]_p$$

$$= T\left(\frac{\partial(\beta V)}{\partial T}\right) = Tf(p)$$

entonces

$$f(p) = -2a^3 p$$

que es inconsistente con el valor prescrito por la ecuación de estado.

Si dividimos la ecuación (8.31) entre dT y pensamos en un proceso a X constante, obtenemos

$$T\left(\frac{dS}{dT}\right)_X = C_Y - T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X$$

o bien

$$C_X - C_Y = -T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X \tag{8.34}$$

que es la generalización de la ecuación (8.21) para la diferencia de las **capacidades caloríficas. Usando la relación cíclica, la ecuación (8.34)** puede reescribirse de la siguiente manera

$$C_X - C_Y = T\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X^2 \tag{8.35}$$

cuyo signo depende del signo del segundo multiplicando. En capítulos posteriores discutiremos algunas implicaciones de este resultado.

Si ahora sustituimos la ecuación (8.35) en (6.29), que es la ecuación diferencial para procesos adiabáticos en la representación $X - Y$, y aplicamos la nueva escala de temperaturas en la cual $\theta \equiv T$, obtenemos

$$C_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_T dX = \left\{C_Y + T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)^2 \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_T\right\} dY \tag{8.36}$$

que representa la ecuación diferencial que describe a un proceso adiabático para cualquier sistema en la representación $X - Y$.

Para un sistema magnético

$$C_{\mathscr{M}}\left(\frac{\partial\mathscr{M}}{\partial\mathscr{H}}\right) d\mathscr{H} = \left\{C_{\mathscr{M}} + T\left(\frac{\partial\mathscr{M}}{\partial T}\right)^2 \left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\mathscr{M}}\right)_T\right\} d\mathscr{M} \tag{8.37}$$

Si suponemos que el sistema es ideal y por tanto

$$\mathscr{M} = \frac{a}{T}\mathscr{H}$$

donde a es una constante, la ecuación (8.37) se transforma en

$$C_{\mathscr{M}}\frac{\mathscr{M}}{\mathscr{H}} d\mathscr{H} = \left\{C_{\mathscr{M}} + \frac{\mathscr{M}^2}{a}\right\} d\mathscr{M}$$

o bien

$$\frac{d\mathscr{H}}{\mathscr{H}} = \frac{d\mathscr{M}}{\mathscr{M}} + \frac{\mathscr{M} d\mathscr{M}}{aC_{\mathscr{M}}} \tag{8.38}$$

que puede integrarse al conocer explícitamente la dependencia de $C_{\mathscr{M}}$ con T. Si ahora suponemos además que $C_{\mathscr{M}}$ es constante

$$\mathscr{H} = \text{const. exp}\left(\frac{\mathscr{M}^2}{2aC_{\mathscr{M}}}\right) \tag{8.39}$$

esto es, la ecuación de las adiabáticas para un sistema magnético ideal con $C_{\mathscr{M}}$ independiente de T, es una exponencial creciente de $\mathscr{M}^2$. Bajo condiciones análogas se obtienen resultados similares para otros sistemas ideales como el sólido dieléctrico, la barra sujeta a tensión, etc. En general, si

$$Y = \frac{\text{const.}}{T} X \tag{8.40}$$

y C_Y = const., para un proceso adiabático y reversible

$$X = \text{const. } Y \exp\left(\frac{Y^2}{2\, C_Y \text{const.}}\right) \tag{8.41}$$

es la ecuación de las adiabáticas. Nótese que su forma difiere radicalmente de la ecuación correspondiente para un gas ideal [confróntese la ecuación (6.23)].

PROBLEMAS

8.1. Estudiar las ecuaciones TdS para los casos (T, p) y (p, V) independientes y calcular los respectivos cambios de entropía para gases ideales.

8.2. Demostrar que

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p . \tag{8.26}$$

8.3. Demostrar que para un gas ideal la energía interna en función de las variables extensivas S, V y υ está dada por

$$U(S, V, \upsilon) = \nu b_0 V^{-2/3} \exp\left(-\frac{2S}{3\nu \mathscr{R}}\right) \tag{8.27}$$

donde

$$b_0 = \frac{3}{2}\mathscr{R}T_0 V_0^{2/3} \exp\left(-\frac{2 S_0}{3\nu \mathscr{R}}\right)$$

8.4.

a) Demostrar que

$$\frac{C_p}{C_V} \equiv \gamma = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{\varkappa}{\varkappa_S}$$

donde $\varkappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ es la compresibilidad adiabática.

b) Encontrar cómo están relacionadas γ y $\varkappa_S$ con la velocidad de propagación de una onda sonora en un fluido.

8.5. Demostrar la ecuación (8.41) y probar que

$$T \exp\left(-\frac{Y^2}{2c\, C_Y}\right) = \text{const.}$$

¿Qué representa esta ecuación? Compare con el problema 6.9.

8.6. Considérese una barra elástica que obedece a la ecuación de estado

$$\tau = af(T)(L - L_0)$$

donde a = const. y $f(T)$ es una función arbitraria de T. Mostrar que esta ecuación es compatible con los requerimientos de la ley cero.
Si ahora suponemos que $C_L = bT$, donde b es otra constante, mostrar que la única función $f(T)$ que es compatible con esta información, de acuerdo con la segunda ley, es $f(T)$ = const. T. Discutir la física del problema.

8.7. Explicar por qué es válida la relación $C_\tau > C_L$ para una barra elástica que obedece a la ecuación de estado prescrita en el problema anterior.

8.8. Reproducir los resultados de la segunda sección de este capítulo para un fluido en la representación $p - V$.

8.9. Obtener en la forma más explícita posible el potencial químico de un sistema que obedece a la ecuación de estado dada en la ecuación (8.40), suponiendo que C_Y = const.

8.10. ¿Cuál cree usted que es la modificación más simple en la ecuación de estado para una sustancia ideal, a fin de que $\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_T \neq 0$? ¿Conoce algún sistema cuya ecuación de estado concuerde con su opinión? Discútanse las respuestas.

8.11. Demostrar que las ecuaciones (8.32) y (8.33) también son requisitos para que dU sea una diferencial exacta en la representación correspondiente.

8.12. Obtener la ecuación (8.41). ¿Qué ocurre con este resultado si $C_Y = aT$, donde a es una constante?



Potenciales termodinámicos. Relaciones de Maxwell. Método gráfico

La ecuación (8.1) expresa a la energía interna U de un sistema termodinámico σ cualquiera, en función del conjunto de variables extensivas $S, Y_1, \ldots, Y_n$ necesario para describir los estados de equilibrio del mismo. Alternativamente, también se puede considerar como la ecuación que define a S como función del conjunto completo de variables $U, Y_1, \ldots, Y_n$. La primera alternativa suele llamarse **representación de la energía**, en tanto que la segunda se conoce como **representación de la entropía**. En esta última representación

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n} X_i dY_i \qquad (9.1.)$$

también

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\prod_i^n Y_i} dU + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial S}{\partial Y_i}\right)_{U,\prod_j' Y_j} dY_i$$

luego comparando coeficientes

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\prod_{i=1}^n Y_i} = \frac{1}{T}\ ;\ \left(\frac{\partial S}{\partial Y_i}\right)_{U,\prod_j' Y_j} = -\frac{X_i}{T}. \qquad (9.2)$$

En muchos problemas no conviene tener como variables independientes a todas las variables **extensivas** del sistema, debido a que pueden existir fenómenos termodinámicos para los cuales sea más fácil medir determinadas variables que otras. El problema esencialmente es el siguiente: la ecuación (9.1) es la expresión fundamental para describir un proceso termodinámico reversible. Entonces, ¿cómo podemos transformarla de manera que involucre a una función de estado, a partir de la cual las propiedades térmicas y calóricas del sistema puedan

deducirse fácilmente? El método utilizado para lograr esto lo estableció Gibbs y se conoce como el **método de los potenciales termodinámicos**.

Vamos a ilustrar, primero, lo dicho en el párrafo anterior para un sistema químico formado por una sola componente. Entonces, la ecuación (9.1) se escribe como

$$TdS = dU + pdV. \tag{9.3}$$

Esta ecuación involucra cinco variables, a saber, T, S, U, p y V, de las cuales sólo dos son independientes, es decir, necesarias para describir el estado del sistema. Si seleccionamos dos de ellas arbitrariamente, necesitaremos dos ecuaciones más para poder determinar las tres variables restantes. Por ejemplo, estas ecuaciones pueden ser la ecuación de estado y la ecuación de la energía

$$p = p(V,T)$$

$$U = U(V,T) \tag{9.4}$$

respectivamente. A pesar de que la segunda ley establece una relación entre las variables p y U, a saber

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \tag{8.16}$$

esta relación no excluye la necesidad de introducir las ecuaciones (9.4) para eliminar las tres incógnitas, pues debido a que es una relación diferencial, permite determinar una función, por ejemplo U, conocida la otra, $p = p(V,T)$, pero solamente a través de la dependencia de uno de sus argumentos, en este caso V. Así pues, todavía necesitaríamos $U = U(T,C)$, donde C sería una constante.

Sin embargo, si V y S son las variables termodinámicas en la ecuación (9.3), entonces solamente es necesaria una ecuación más para determinar las otras tres variables, a saber

$$U = U(S, V). \tag{9.5}$$

En este caso

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{9.6}$$

Como ya vimos en la sección anterior

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

pero de (9.6)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V$$

o bien

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}. \tag{9.7}$$

Vemos entonces que en este caso las primeras derivadas de U dan las variables intensivas, o sea las propiedades térmicas, en tanto que las segundas derivadas dan las propiedades calóricas.[1] Por analogía con la mecánica, en que la fuerza es el gradiente del potencial, a U se le llama **potencial termodinámico**. Por último, como dU es una diferencial exacta

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{9.8}$$

que es la primera relación de Maxwell. Esta relación fue calculada para un proceso reversible, sin embargo, su validez se extiende a diferencias entre los valores de las variables que contiene, para dos estados de equilibrio del sistema, independientemente del proceso utilizado para llegar de uno a otro.

Este mismo ejemplo aplicado al caso general contenido en la ecuación (9.1), da los siguientes resultados, considerando $U(S, Y_1, \ldots, Y_n)$. Las variables intensivas están dadas por las ecuaciones (8.3)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Y_1, \ldots, Y_n} \quad ; \quad X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i}\right)_{S, Y_{j \neq i}}$$

[1]Debe quedar perfectamente claro que

$$p = p(S, V)$$

$$T = T(S, V)$$

y si de ambas eliminamos S, obtenemos la ecuación de estado.

La capacidad calorífica del sistema estaría dada por

$$C_{Y_1, \ldots, Y_n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{Y_1, \ldots, Y_n} \tag{9.9}$$

y las relaciones de Maxwell correspondientes se obtienen de (8.3), a saber

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y_i} \right)_{S,\, Y_j \neq i} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial S} \right)_{Y_1, \ldots, Y_n} \quad \text{para toda } i. \tag{9.10}$$

Volvamos ahora a la discusión inicial, esto es, a la efectividad de usar U como potencial termodinámico en cualquier fenómeno. De hecho, U es un potencial termodinámico muy inconveniente, pues una de sus variables independientes, a saber, S, no es tan fácilmente medible como las variables de estado p, V o T.

Si escogemos a V y T como las variables independientes, ¿cómo podemos modificar la ecuación (8.1) para poder definir un potencial termodinámico tal que reúna los requisitos mencionados en la pág. 138? La respuesta se logra mediante las llamadas transformaciones de Legendre. Consideremos el sistema descrito por la ecuación (9.3).[2]

Para que V y T sean variables independientes, necesitamos transformar (9.3) de manera que dT y dV aparezcan en ella explícitamente.

Esto se obtiene sumando y restando SdT

$$TdS + SdT - SdT = dU + pdV$$

$$-SdT = d(U - TS) + pdV. \tag{9.11}$$

Si definimos una función F como

$$F = U - TS \tag{9.12}$$

que es la llamada energía libre o función de Helmholtz, llegamos al resultado deseado, a saber

$$-SdT = dF + pdV. \tag{9.13}$$

Así pues, conociendo

$$F = F(T, V) \tag{9.14}$$

[2]Vamos a limitar la discusión a este sistema simple para no complicar la notación, aunque los resultados para la ecuación generalizada (8.1) se obtienen fácilmente (véase P.M. Morse, *Thermal Physics*, Benjamin Inc., 1964, capítulo VIII).

Tenemos que

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \tag{9.14a}$$

y comparando las ecuaciones (9.13) y (9.14*a*) obtenemos

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T ; \qquad -S\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V . \tag{9.15}$$

Además

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T}\right)_V . \tag{9.16}$$

De nuevo, las ecuaciones (9.15) que comprenden las primeras derivadas de F, dan lugar a las propiedades térmicas del sistema, en tanto que su segunda derivada da lugar a las propiedades calóricas. También

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\varkappa V}$$

o sea que mediante

$$\frac{1}{\varkappa} = V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \tag{9.17}$$

se obtienen los módulos isotérmico o recíproco de la compresibilidad isotérmica.

De la ecuación (9.15), la segunda relación de Maxwell está dada por

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T . \tag{9.18}$$

La razón de llamar a F energía libre, está expuesta en el siguiente

TEOREMA 9.1 Si un sistema termodinámico σ sufre un proceso isotérmico reversible entre dos estados de equilibrio A y B, y si durante el proceso el sistema *solamente* intercambia calor con los alrededores (¡*no* con otros sistemas!), entonces el trabajo realizado por el sistema en esta transformación, es igual a la disminución en la energía libre F del mismo.

DEMOSTRACIÓN. De acuerdo con el teorema 7.6

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \le S(B) - S(A).$$

Como el sistema sólo puede intercambiar calor con sus alrededores éstos pueden considerarse como una fuente térmica y la temperatura es constante

$$Q_T \leq T[S(B) - S(A)]. \tag{9.19}$$

Esta ecuación representa un límite superior a la cantidad de calor que un sistema puede intercambiar con sus alrededores.

Por otra parte, la primera ley establece que

$$U(B) - U(A) = Q_T + |W_{A\to B}|. \tag{5.7}$$

A partir de las ecuaciones (9.19) y (5.7) tenemos que

$$-|W_{A\to B}| \leq -U(B) + U(A) + T[S(B) - S(A)]$$

$$\leq -[U(B) - TS(B)] + [U(A) - TS(A)]. \tag{9.20}$$

La ecuación (9.20) establece el límite superior a la cantidad de trabajo que el sistema puede realizar durante el proceso entre A y B.

Como por hipótesis $T_A = T_B = T$, la ecuación (9.12) sustituida en (9.20) da finalmente que

$$-|W_{A\to B}| \leq -F(B) + F(A) = -\Delta F. \tag{9.21}$$

La máxima cantidad de trabajo que puede realizar un sistema para un proceso reversible es

$$\boxed{-|(W_{A\to B})_{rev}| = -\Delta F} \quad q.e.d. \tag{9.21a}$$

Es importante hacer notar que este teorema está restringido a procesos isotérmicos entre los dos estados de equilibrio. También, la ecuación (9.21a) tiene cierta analogía con el teorema del trabajo-energía en mecánica clásica [véase la ecuación (4.5b)].

COROLARIO 9.1.1. Para procesos isocóricos ($W = 0$) que satisfagan las condiciones del teorema anterior, la energía libre no puede aumentar.

En efecto, si $|W| = 0$

$$0 \leq -F(B) + F(A)$$

$$\therefore F(B) \leq F(A).$$

Entonces, el estado más estable de un sistema con respecto a una transformación isocórica en contacto térmico con sus alrededores, es aquél para el cual F es un mínimo. Por analogía, con sistemas mecánicos F juega el papel de un "potencial", con respecto a procesos isocóricos.

En el caso de que p y T sean las variables independientes, podemos encontrar directamente una transformación de Legendre a partir de la ecuación (9.3), o bien podemos partir de la ecuación diferencial para la energía libre de Helmholtz, esto es, la ecuación (9.13), donde ya T aparece como una variable independiente. Hagámoslo a partir de la ecuación (9.3). Mediante un mecanismo análogo al empleado en el caso anterior, podemos escribir

$$SdT + TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - Vdp$$

o sea

$$-SdT + Vdp = d(U + pV - TS) = dG \qquad (9.22)$$

donde

$$G = U + pV - TS = F + pV \qquad (9.23)$$

es la llamada "energía libre" o función de Gibbs por razones que veremos más adelante. Entonces, a partir de

$$G = G(p,T) \qquad (9.24)$$

Obtenemos de inmediato su diferencial total

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \qquad (9.24a)$$

y, por tanto, de las ecuaciones (9.22) y (9.24a) obtenemos

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (9.25)$$

que son las ecuaciones de estado térmicas para el sistema, $S = S(p,T)$; $V = V(p,T)$.

Por otra parte

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \qquad (9.26)$$

da lugar a las propiedades calóricas del sistema. También, de

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\varkappa V \tag{9.27}$$

$$\therefore \varkappa = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \tag{9.28}$$

obtenemos directamente la compresibilidad isotérmica del sistema. Por último, de las ecuaciones (9.25) obtenemos la tercera relación de Maxwell, a saber

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\beta. \tag{9.29}$$

La función de Gibbs G también juega el papel de una energía libre en procesos isotérmico-isobáricos. Esta propiedad está resumida en el siguiente

TEOREMA 9.2. En una transformación isotérmico-isobárica que ocurra entre dos estados de equilibrio cualesquiera de un sistema termodinámico σ, la función de Gibbs G no puede aumentar su valor.

DEMOSTRACIÓN. Sean A y B dos estados cualesquiera de un sistema σ y $V(A)$ y $V(B)$ los volúmenes ocupados por él en dichos estados. Entonces, el trabajo realizado por el sistema para dicho proceso será

$$-|W_{A\rightarrow B}| = p[V(B) - V(A)].$$

Como la transformación es isotérmica, el sistema intercambia calor solamente con una fuente (¡sus alrededores!) a temperatura T. En este caso la ecuación (9.21) establece que

$$-|W_{A\rightarrow B}| \leq -F(B) + F(A).$$

Combinando estos dos resultados, tenemos la siguiente relación

$$p[V(B) - V(A)] + F(B) - F(A) \leq 0$$

o bien

$$p[V(B) - V(A)] + U(B) - TS(B) - U(A) + TS(A) \leq 0$$

y reordenando términos

$$[pV(B) + U(B) - TS(B)] - [pV(A) + U(A) - TS(A)] \leq 0$$

o sea

$$\boxed{G(B) \leq G(A)} \tag{9.30}$$

que satisface la igualdad, si el proceso es reversible. Esta ecuación establece que el estado de equilibrio más estable de un sistema con respecto a transformaciones isotérmico-isobáricas espontáneas, es aquel para el cual G tiene un valor mínimo. Por esta razón a G se le llama **potencial termodinámico a presión constante**.

Es conveniente hacer notar que las funciones G y F no son equivalentes; se refieren a estados de equilibrio más estables en condiciones diferentes. Esto implica que un sistema que se encuentre en un estado para el cual G tenga su valor mínimo, no necesariamente se encuentra en su estado más estable respecto a cambios en F, y viceversa.

Por último, vamos a introducir una transformación de Legendre a fin de obtener la representación en que S y p sean las variables independientes.

Entonces, de la ecuación (9.3) obtenemos

$$TdS = dU + pdV + Vdp - Vdp$$

$$= d(U + pV) - Vdp$$

y definiendo una función H, la entalpia del sistema como

$$H = U + pV \tag{9.31}$$

tenemos que

$$dH = TdS + Vdp. \tag{9.32}$$

Si conocemos $H = H(p,S)$, entonces

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS$$

y por tanto

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \tag{9.33}$$

Como $T \equiv T(p, S)$ y $V = V(p, S)$, de las dos ecuaciones (9.33) se puede eliminar S y obtener la ecuación de estado, esto es, $T = T(p, V)$. Entonces, estas *dos* ecuaciones definen las propiedades térmicas del sistema. Por otra parte, de la ecuación (6.13)

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{6.13}$$

y por tanto, de la definición de H

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \tag{9.34}$$

Si tenemos $H = H(p, T)$, es decir, eliminamos S en la primera de las ecuaciones (9.33).

Véase también que

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p} \tag{9.34a}$$

También

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = -V\varkappa_s \tag{9.34b}$$

donde $\varkappa_s$ es la compresibilidad adiabática.
La cuarta relación de Maxwell se obtiene mediante la siguiente ecuación

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{9.35}$$

La interpretación física de la entalpia está dada por la ecuación (9.34). Para un proceso isobárico

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = Q_p \tag{9.36}$$

la cantidad de calor intercambiada entre el sistema y sus alrededores durante ese proceso. Como Q_p no puede calcularse, pues depende del proceso en cuestión, la ecuación (9.36) es sumamente importante. El calor involucrado en el proceso isobárico puede calcularse a partir de la diferencia entre los valores de la entalpia para los estados extremos. Por eso, a la entalpia también se le llama el "contenido de calor" de un sistema.

Tenemos entonces cuatro ecuaciones fundamentales, una para cada potencial termodinámico, de acuerdo con las variables que sean las más apropiadas para el proceso en cuestión. Estas ecuaciones son

$$dU = TdS - pdV \tag{9.3}$$

$$dH = TdS + Vdp \tag{9.32}$$

$$dF = -pdV - SdT \tag{9.13}$$

$$dG = -SdT + Vdp \tag{9.22}$$

De (9.3)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$\therefore \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \cdot} \tag{M.1}$$

De (9.32)

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$\therefore \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p} \tag{M.2}$$

De (9.13)

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$\therefore \boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} \tag{M.3}$$

De (9.22)

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$\therefore \quad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \tag{M.4}$$

Es importante señalar que todas estas ecuaciones, resumidas en (M.1)-(M.4), son útiles cuando se conocen las ecuaciones que relacionan al potencial termodinámico con las variables independientes correspondientes. Pero, como ya hemos repetido en varias ocasiones, la forma analítica de ellas es ajena a la termodinámica y, por tanto, dichas ecuaciones deben obtenerse de la mecánica estadística, o bien, directamente del experimento. Sólo en casos muy sencillos, como el gas ideal, el sólido paramagnético ideal, la radiación electromagnética, etc., se conoce la forma analítica para estos potenciales, o sea la forma analítica de la ecuación de estado.

Por último, no todos los potenciales termodinámicos son independientes; es decir, del conocimiento de uno de ellos pueden calcularse los demás. Por ejemplo, supongamos que $F = F(V, T)$ es conocido. Entonces, de acuerdo con las ecuaciones (9.12) y (9.15), tenemos

$$U = F - TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{9.37}$$

que nos da $U = U(V, T)$. Conocida U y la ecuación de estado, que puede obtenerse de (9.15), se calcula $H = U + pV$ como función de V y T. Finalmente

$$G = U - TS + pV = H - TS$$

o sea

$$G = H + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

determina $G = G(T, V)$ y de la ecuación de estado se puede calcular G como función de T y P.

De manera semejante, si se conoce G como función de T y p, entonces de (9.23) y (9.25)

$$U = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{9.38}$$

y por un procedimiento análogo al anterior pueden determinarse H y F

$$H = U + pV = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

o sea

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p . \tag{9.39}$$

Las ecuaciones (9.37), (9.38) y (9.39) se conocen como las **ecuaciones de Gibbs-Helmholtz**.

Por otra parte, de la ecuación (9.37)

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_V$$

$$\therefore \frac{F}{T} = -\int \frac{U}{T^2}\,dT + I(V) \tag{9.40 a}$$

donde $I\ (V)$ es una función sólo del volumen. Análogamente, de la ecuación (9.39)

$$\frac{G}{T} = -\int \frac{H}{T^2}\,dT + L(p). \tag{9.40b}$$

Las ecuaciones (9.40 *a* y *b*) permiten determinar F y G a partir de la energía interna y de la entalpia del sistema, respectivamente. Además, las constantes I y L corresponden a los valores de F y G para $T = 0°$K, por lo cual su valor, como veremos después, puede obtenerse mediante la tercera ley de la termodinámica.

MÉTODO GENERAL PARA CONSTRUIR POTENCIALES TERMODINÁMICOS

En el capítulo 7 indicamos que mediante las ecuaciones (7.36) y (7.37) la entropía S tiene un máximo para un estado particular de un sistema termodinámico caracterizado por un conjunto de restricciones $\mathscr{C}_o$. En este sentido, la entropía se comporta como la energía potencial mecánica lo hace respecto al estado de equilibrio mecánico, excepto que ésta tiene un mínimo y no un máximo. Ahora bien debido a que las funciones F y G discutidas en la sección anterior se asemejan a la entropía, se les conoce como **potenciales termodinámicos**. Estos potenciales describen una propiedad de un estado ante determinado proceso en el cual tienen un valor extremal. En esta sección discutiremos la siguiente pregunta: ¿estas funciones son las únicas que juegan el papel de un potencial termodinámico?

Con excepción de la entropía, no existe otro concepto en la termodinámica que haya causado tanta confusión como el de potencial termo-

dinámico. La dos razones de lo anterior son las siguientes: *a*) la naturaleza del estado final no necesita especificarse cuando se emplea una ecuación como (7.36); *b*) las respresentaciones más prácticas, sobre todo en fisicoquímica, son T, V y T, p, en los cuales F y G cumplen la función de los potenciales, por lo que su validez suele extrapolarse a situaciones más generales. A continuación demostraremos que esta generalización no es válida.

Con base en la primera y segunda leyes de la termodinámica, así como en los conceptos de restricción y trabajo, es posible establecer un método general a fin de construir un potencial termodinámico para cualquier situación de equilibrio en un sistema dado. Así pues, es necesario recurrir a primeros principios para resolver situaciones dudosas donde no sean obviamente aplicables funciones como F y G. De esta manera comprobaremos que en muchos casos la solución encontrada dista mucho de ser la que uno hubiese propuesto bajo criterios más pedestres. Debido a que nuestro objetivo es considerar sistemas abiertos, limitaremos la presente discusión a sistemas con temperatura uniforme, ya que éste es el único caso en que dos sistemas pueden estar en equilibrio al permitírseles que intercambien materia entre sí.[3]

Consideremos un sistema sujeto a un conjunto de retricciones $\mathscr{C}_0$ y $\mathscr{C}_1$. Las primeras son aquellas que se obtienen después de haber eliminado algunas restricciones y definen el estado de equilibrio inicial; las segundas son las que deseamos agregar en una variación hacia un estado más restringido, como se especificó con toda claridad en la última sección del capítulo 7. Si realizamos una variación del sistema en la cual ambos conjuntos de restricciones pueden variarse, el trabajo reversible realizado sobre ellas será $-[(\Delta W_0)_{rev} + (\Delta W_1)_{rev}]$. Debido a que el calor total que en este proceso el sistema intercambia con los alrededores es $\int TdS$, la ecuación (6.1) establece que para un proceso finito

$$\Delta U = \int TdS - (\Delta W_0)_{rev} - (\Delta W_1)_{rev} \tag{9.41}$$

Como ya mencionamos en varias ocasiones, para imponer nuevas restricciones a un sistema, es necesario ponerlo en contacto con sus alrededores y realizar trabajo sobre él, de manera que $-(\Delta W_1)_{rev} > 0$, necesariamente. Con este resultado podemos reescribir la ecuación (9.41) de la siguiente manera

$$\Delta\phi \equiv \Delta U + (\Delta W_0)_{rev} - \int TdS = -(\Delta W_1)_{rev} > 0 \tag{9.42}$$

[3]Véase, H. Reiss, *Methods of Termodynamics, loc. cit.* (La presente sección está basada en esta obra).

donde $\Delta\phi$ *no* es una función de estado, sino sólo un símbolo para el término que define. En efecto, el cambio en el valor de ϕ especificado en la ecuación (9.42) siempre es positivo para todo proceso en el cual se le agreguen al sistema un conjunto adicional de restricciones $\mathscr{C}_1$. Nótese además que la desigualdad en la ecuación (9.42), como lo indica la ecuación (7.26), implica que ante el estado de equilibrio inicial, $\Delta\phi$ siempre es positivo, por lo cual es útil para desarrollar el concepto de un potencial termodinámico.

La ecuación (9.42) se refiere a un proceso finito y virtual en el cual pasamos de un estado de equilibrio inicial caracterizado por $\mathscr{C}_0$ restricciones, a otro estado con $\mathscr{C}_1$ restricciones adicionales que *no necesitan especificarse* de manera explícita. La importancia de este resultado radica en que $\Delta\phi$ *no* involucra a $(\Delta W_1)_{rev}$ explícitamente y su no negatividad permite determinar qué funciones de estado *imitan* su comportamiento sobre trayectorias bien definidas en el espacio de estados termodinámicos. Estas funciones serían funciones de punto y tendrían como valor extremal un mínimo en el estado inicial.

Cuando en un desplazamiento virtual e infinitesimal a partir del estado inicial con $\mathscr{C}_0$ restricciones, éstas se mantienen constantes, $(\delta\phi)_{\mathscr{C}_0} = 0$ puesto que *no* hay trabajo neto necesario para imponer las restricciones adicionales. Entonces

$$(\delta\phi)_{\mathscr{C}_0} = \delta U + (D W_0)_{rev} - T\delta S = 0 \tag{9.43}$$

Si obtenemos una función de estado que imite el comportamiento de ϕ sobre una trayectoria en el espacio de estados, ante dicho proceso y según la ecuación (9.43), la función tendrá un valor extremal. Debido a que para el proceso virtual finito el cambio de la función anterior es positivo, el valor extremal es un mínimo. Nótese que las ecuaciones (9.42) y (9.43) aunque formalmente similares, difieren en su contenido.

Para encontrar la función que imite a ϕ es necesario determinar el trabajo virtual reversible $(\Delta W_0)_{rev}$ que se va a realizar contra las restricciones $\mathscr{C}_0$. Por ejemplo, en el caso discutido en las figuras (7.7) y (7.8) del capítulo 7, este trabajo es pdV y

$$(\Delta W_0)_{rev} = \int pdV \tag{9.44}$$

Como el lector puede apreciar, éste no es el único que comúnmente se presenta, pero lo adoptaremos para ejemplificar el uso de las ecuaciones (9.42) y (9.43). Por lo tanto

$$\Delta\phi = \Delta U + \int pdV - \int TdS = -(\Delta W_1)_{rev} > 0 \tag{9.45}$$

Si ahora consideramos una trayectoria en el espacio de estados sobre la cual el estado inicial varía de manera que S y V permanecen constantes, $dV = dS = 0$, y por lo tanto

$$(\Delta \phi)_{S,V} = (\Delta U)_{S,V} > 0 \tag{9.46a}$$

o bien, si el proceso es infinitesimal

$$(\delta \phi)_{S,V} = (\delta U)_{S,V} = 0 \tag{9.46b}$$

Ante un proceso en el que sólo haya trabajo mecánico sobre las restricciones iniciales y que se realice a lo largo de una trayectoria virtual caracterizada porque la entropía y el volumen permanezcan constantes, la función que imita a ϕ y que tiene un mínimo en el estado inicial, es la energía interna U.

Si tenemos una trayectoria sobre la cual T y V se mantienen constantes

$$(\Delta \phi)_{T,V} = \Delta U - T \Delta S$$

y de la ecuación (9.12), a T constante, obtenemos

$$(\Delta \phi)_{T,V} = (\Delta F)_{T,V} > 0 \tag{9.47a}$$

para un proceso virtual e infinitesimal

$$(\delta \phi)_{T,V} = (\delta F)_{T,V} = 0 \tag{9.47b}$$

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la sección anterior en la que vimos que F es el potencial termodinámico para procesos isotérmico-isométricos. Análogamente, G es el potencial termodinámico para procesos isotérmico-isobáricos, pues si tomamos una trayectoria a T y p constantes

$$(\Delta \phi)_{T,p} = \Delta U + p\Delta V - T \Delta S$$

y por la ecuación (9.23)

$$(\Delta \phi)_{T,p} = (\Delta G)_{T,p} > 0 \tag{9.48a}$$

que para procesos infinitesimales se transforman en

$$(\delta \phi)_{T,p} = (\delta G)_{T,p} = 0 \tag{9.48b}$$

Para finalizar esta sección, haremos algunos comentarios pertinentes sobre los resultados aquí obtenidos. En primer lugar, es sumamente importante subrayar que el concepto de equilibrio no es absoluto. En efecto, un sistema está en equilibrio frente a un proceso determinado con base en cuyas características podemos elegir una función de estado que describa al sistema en ese proceso y tenga un valor extremal, máximo o mínimo, en el estado inicial. Desde este punto de vista, no hay potenciales termodinámicos privilegiados y todos son lógicamente equivalentes. También, para procesos inducidos, al remover una restricción de modo que el sistema adquiera un estado de equilibrio menos restringido, la entropía siempre aumenta y las otras funciones disminuyen. Las ecuaciones (9.46*a*)-(9.48*b*) no generan criterios o condiciones de equilibrio. La termostática sólo estudia sistemas en equilibiro. Los estados inicial y final de las funciones discutidas *son* estados de equilibrio cuyas *características* están contenidas en las ecuaciones citadas. Como veremos más adelante, el que un potencial termodinámico tenga un máximo o un mínimo consistente con un cierto conjunto de restricciones $\mathscr{C}_0$, está íntimamente relacionado con la "estabilidad" del sistema frente a cambios definidos.

La importancia de las ecuaciones (9.46*a*)-(9.48*a*) radica en que al no contener información sobre el estado final, a partir de ellas es posible deducir relaciones entre variables termodinámicas que caracterizan el estado de equilibrio inicial.

Por último, conviene insistir en que la ecuación fundamental para deducir un potencial termodinámico conveniente es la ecuación (9.45), o su análogo infinitesimal (9.43). Cuando haya procesos que ocurran a lo largo de trayectorias diferentes a las aquí discutidas, se debe recurrir a las ecuaciones citadas para deducir la función de estado que imite a ϕ a lo largo de dicha trayectoria.

Posteriormente discutiremos la generalización de estos resultados para sistemas abiertos[4], así como su aplicación a problemas específicos. En particular, en el capítulo 15 veremos su relación con el problema antes mencionado sobre la estabilidad de sistemas termodinámicos.

MÉTODO GRÁFICO

Hasta ahora hemos discutido en forma muy general una manera de aplicar los resultados de la teoría a la resolución de problemas termodinámicos concretos. Como hemos visto, esta solución es totalmente

[4]Véase, *Introducción a la termodinámica de sistemas abiertos* por L. García-Colín S., Editorial Redacta, México, 1981.

analítica y está basada en el conocimiento, ya sea a partir del experimento o de una teoría microscópica, de un potencial termodinámico. En esta sección examinaremos de manera breve un método gráfico que por lo general se utiliza para resolver problemas termodinámicos elementales. El método consiste en imaginar que el sistema o la sustancia en cuestión realiza un ciclo de Carnot entre dos isotermas vecinas a temperaturas T y $T - dT$, respectivamente. Si el área del ciclo es dA y el calor absorbido en el proceso isotérmico a temperatura T es Q, entonces, por la ecuación (6.29), la eficiencia del ciclo será

$$\frac{-|d'W|}{|Q|} = \frac{T-(T-dT)}{T}. \tag{9.49}$$

Como $-|d'W| = dA$ en el espacio de estados apropiadamente seleccionado, tenemos que

$$\frac{dA}{|Q|} = \frac{dT}{T} \tag{9.50}$$

Si ahora evaluamos el miembro izquierdo de esta ecuación para un sistema en particular, obtenemos una relación entre las variables que definen dA, el calor involucrado en el proceso y la temperatura. Para ilustrar este método consideremos los siguientes ejemplos:

a) Calcúlese la dependencia de la tensión superficial de una película de líquido con la temperatura. Para ello consideremos un ciclo de Carnot con una película de líquido sujeta por un marco metálico. Si realizamos un proceso como el indicado en la figura 9.1 donde σ es la tensión superficial y Σ el área de la película, entonces

$$-|W| = |Q_1| - |Q_2| = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma.$$

Aplicando (9.42)

$$\frac{-(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma}{|Q_1|} = \frac{dT}{T} \therefore$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\Sigma = -\frac{Q_1}{\Sigma_2 - \Sigma_1}\cdot\frac{1}{T}.$$

Pero $|Q_1|$ $(\Sigma_2 - \Sigma_1) = l$ es el calor latente de formación de una superficie unitaria de la película, por lo cual

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\Sigma = -\frac{l}{T} \tag{9.51}$$

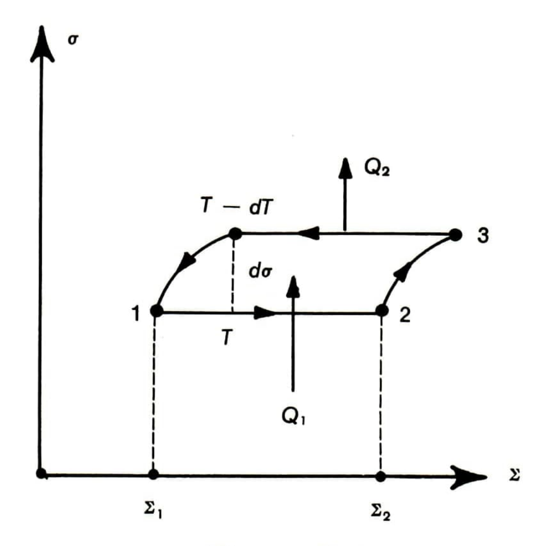


Figura 9.1

la variación en la tensión superficial por unidad de temperatura, es inversamente proporcional a la temperatura absoluta.

b) Ecuación de Clausius-Clapeyron que da la variación de la presión de vapor de un líquido con la temperatura. Consideremos la porción de las isotermas T y $T—dT$ en la región horizontal, esto es, la región en la cual coexisten en equilibrio las dos fases, líquido y vapor. Construyamos un ciclo de Carnot en esta región entre estas dos isotermas y dos porciones de adiabáticas muy pequeñas. El proceso 1-2 corresponde a la evaporación del líquido a presión constante, para lo cual se requiere un cierto calor latente l. El área del ciclo es

$$dA = (V_g - V_l)dp.$$

Por otra parte, $Q = l$ el calor latente de evaporación.
Entonces, la ecuación (9.42) aplicada a este caso nos da

$$\frac{(V_g - V_l)}{l} dp = \frac{dT}{T} \therefore$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_m}{(v_g - v_l)T} \qquad (9.52)$$

donde l_m es el calor latente por unidad de masa. Esta ecuación, llamada de Clausius-Clapeyron, proporciona la variación de la presión

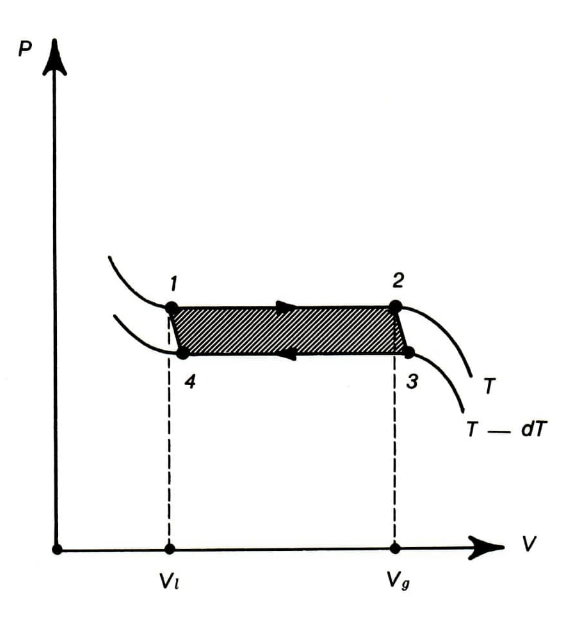


Figura 9.2

de vapor con la temperatura, en función de cantidades conocidas como las densidades del vapor y del líquido, del calor latente y de la temperatura.

PROBLEMAS

9.1. Demostrar que en la representación de la entropía, la ecuación de Gibbs-Duhem toma la forma

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{i=1}^{n} Y_i d\left(\frac{X_i}{T}\right) = 0,$$

9.2. Demostrar que para un gas monatómico ideal

$$a)\ F = \tfrac{3}{2}\nu\mathscr{R}T - T\left(\tfrac{3}{2}\nu\mathscr{R}\ln T + \nu\mathscr{R}\ln V\right) + \text{const.}$$

$$b)\ G = \tfrac{5}{2}\nu\mathscr{R}T - T\left(\tfrac{5}{2}\nu\mathscr{R}\ln T - \nu\mathscr{R}\ln p + \nu\mathscr{R}\ln\mathscr{R} + \text{const.}\right) + \text{const.}$$

Identifíquese la constante dentro del paréntesis.

9.3. Construir un ciclo de Carnot que opere con radiación electromagnética entre las dos isotermas T y $T - dT$, para obtener la ley de Stefan-Boltzmann, $u = aT^4$, donde u es la densidad de energía y a = const.

9.4. Deducir las relaciones de Maxwell para un sistema con dos grados de libertad en la representación $X—Y$.

9.5. Usar los resultados del problema anterior para deducir las relaciones de Maxwell para un sólido dieléctrico y una barra elástica sujeta a tensión.

9.6. *a)* Usar la segunda ley de la termodinámica para demostrar que en cualquier proceso.

$$d'W \geq d'W_{rev}$$

b) Con el resultado del inciso anterior probar que $-(\Delta W_1)_{rev}$ no puede ser negativo ni cero en la ecuación (9.42).

9.7. Mostrar que H es la función que imita a ϕ para un proceso descrito por una trayectoria en la cual S y p son constantes.

9.8. Discutir los análogos magnéticos ($pdV = 0$) de las ecuaciones (9.46) a (9.48). Extender los resultados al caso de un gas paramagnético en el cual los procesos pueden ser isométricos o isobáricos.

9.9. Considérese el sistema descrito en la figura 4.2 y tomando en cuenta que el proceso $U = U_1 + U_2 =$ cte. y $V = V_1 + V_2$, usar la ecuación $(\delta S)_{u, v} = 0$ para deducir que en el estado final de equilibrio

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)}$$

es decir, el equilibrio es térmico y mécanico.

Sección II

Aplicaciones de la termodinámica

10

Gases imperfectos. Sustancias puras

Los gases reales difieren en sus propiedades de los gases ideales, de dos maneras:

1. No obedecen a la ecuación de estado de un gas ideal, $pv^* = \mathscr{R}T$.
2. Un gas real en condiciones adecuadas de temperatura y presión, puede licuarse y solidificarse.

Experimentalmente, las isotermas de los gases reales están representadas en la figura 10.1 en un espacio de estados $p - V$. En esta gráfica se muestran tres isotermas $T_1 < T_c < T_2$. La isoterma T_c, la temperatura crítica del gas, define el punto crítico E caracterizado porque cuando su presión y temperatura coinciden con las del gas, éste pasa súbitamente a su estado líquido. La envolvente *FCEBG* define la región en la cual las fases líquida y gaseosa coexisten en estado de equilibrio. En esta región las presiones del vapor y del líquido son iguales y su valor se conoce como **presión de vapor**, que es una función de la temperatura. La porción *FCE* de esta envolvente se llama **frontera líquida** y la porción *EBG*, **envolvente gaseosa**. Es común, aunque incorrecto, distinguir entre vapor y gas.

Vapor es un gas que se encuentra a una temperatura menor que su temperatura crítica; o bien, es un gas que puede licuarse. Sin embargo, las propiedades de gases y vapores son idénticas entre sí.

Cuando un líquido se calienta a presión atmosférica se llega a un estado que puede representarse por un punto en la envolvente líquida. En este momento el líquido se encuentra en equilibrio con su vapor y la correspondiente temperatura se llama **temperatura de ebullición**. Si se mantiene el calentamiento, el sistema líquido-vapor aumenta de vo-

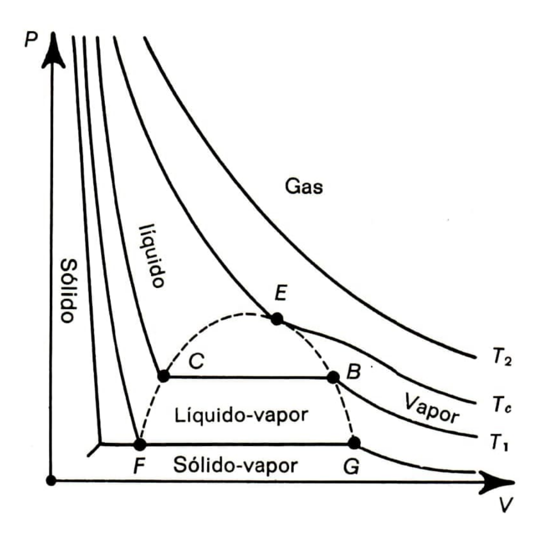


Figura 10.1

lumen, que es el conocido **fenómeno de la ebullición**. Por esta razón, a la curva de la presión de vapor también se le llama **curva del punto de ebullición**. Curvas análogas a ésta existen para los fenómenos de solidificación (o fusión) y de sublimación. Las tres curvas, en un diagrama $p - T$, se intersecan en un punto llamado **punto triple**, en el cual coexisten en equilibrio las tres fases, líquida, sólida y gaseosa. La representación gráfica de estas curvas en el espacio de estados $p - T$, está indicada en la figura 10.2. La pendiente de la curva de fusión puede ser positiva o negativa, dependiendo de si la sustancia se contrae o se expande al fundirse, respectivamente.

Para un cambio de fase como el de la ebullición (o condensación) es posible calcular la cantidad de calor involucrada en el proceso. Esta cantidad se llama **calor latente de ebullición** y se define como

$$l \equiv \frac{Q}{m} \tag{10.1}$$

donde m es la masa de la sustancia.

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, $Q = \Delta U + W$ y además $W = p(V_f - V_i)$, ya que el proceso es isobárico y reversible. Por tanto

$$Q = U_f + pV_f - (U_i + pV_i)$$

$$= H_f - H_i.$$

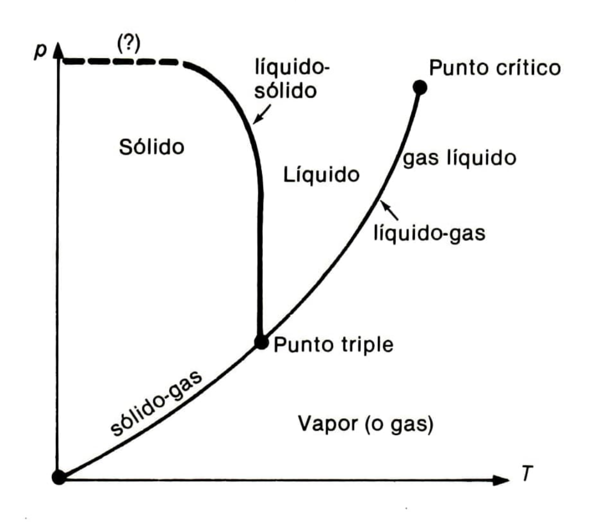


Figura 10.2

Así pues, el calor latente está dado sólo por la diferencia entre las entalpias de la sustancia en sus dos fases, por unidad de masa

$$l = h_f - h_i.$$

Para el calor latente de ebullición

$$l_{eb} = h_{vap} - h_l. \tag{10.2}$$

Existen ecuaciones similares a la anterior para la sublimación y la fusión.

ECUACIONES DE ESTADO

Numerosas ecuaciones de estado han sido propuestas para describir el comportamiento de gases imperfectos en intervalos limitados de presión, temperatura y volumen. Aquí discutiremos algunas de estas ecuaciones para ilustrar los métodos termodinámicos desarrollados anteriormente, sin pretender con ello realizar un estudio exhaustivo.

i) Ecuación del virial (Kamerlingh-Onnes, 1911):

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots \tag{10.3}$$

En esta ecuación, para un mol de gas $a = \mathscr{R}T$, $B = B(T)$ ..., son los llamados primer, segundo, tercer..., coeficientes del virial. Cuando $p \to 0$, $v \to \infty$, $pv = \mathscr{R}T$ y entonces $B = C = ... = 0$, esto es, obtenemos el caso del gas ideal.

ii) Ecuación de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^{*2}}\right)(v^* - b) = \nu \mathscr{R} T \qquad (10.4a)$$

o bien

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (10.4b)$$

donde a y b son dos constantes particulares para cada gas, cuya interpretación puede darse en términos de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas que componen al gas. Esta ecuación, aunque válida sólo cuando el gas se aparta poco de su comportamiento como gas ideal, es de suma utilidad, pues representa cualitativamente la ecuación de estado de un gas en todo el intervalo de gas y líquido; por tanto, más adelante la discutiremos con todo detalle.

iii) Ecuación de Dietrici:

$$p(v - b) = RT \exp\left[-a/RTv\right] \qquad (10.5)$$

Se le aplican los mismos comentarios que a la ecuación de Van der Waals.

iv) Ecuación de Berthelot:

$$\left(p + \frac{a'}{Tv^2}\right)(v - b) = RT \qquad (10.6)$$

Esta ecuación es una simple variación de la ecuación de Van der Waals.

v) Ecuación de Callendar:

$$p(v - b) = RT - \frac{ap}{T^r} \qquad (10.7)$$

donde a, b y r son constantes. Es una ecuación empírica que se usa para representar con bastante precisión las propiedades del vapor de agua.

Propiedades de la ecuación de Van der Waals. Escribamos la ecuación (10.46) como

$$pv - pb + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = RT$$

por tanto

$$pv^3 - v^2(pb + RT) + av - ab = 0. \qquad (10.8)$$

Para T = const. (esto es, consideremos una isoterma), la ecuación cúbica en v tiene tres raíces, reales o imaginarias, que son los puntos donde interseca una línea p = const. A temperaturas suficientemente bajas, las tres raíces son reales, pero a medida que T aumenta éstas se aproximan una a otra hasta llegar a un valor de T (que es la temperatura crítica) para la cual las tres raíces son iguales (véase la fig. 10.3).

Para temperaturas mayores sólo existe una raíz real en todo el intervalo de presiones. Para p = 0, las isotermas están dadas por

$$v^2 RT - av + ab = 0$$

de donde

$$v = \frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4RT\,ab}}{2RT} = + \frac{a}{2RT}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4bRT}{a}}\right]$$

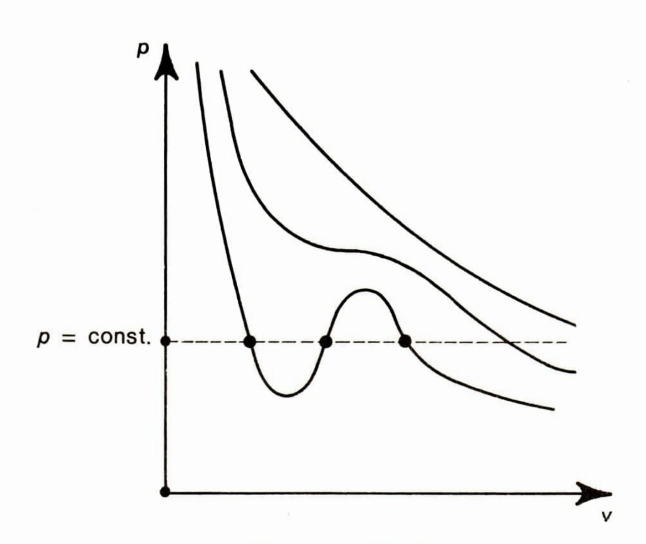


Figura 10.3

y estas raíces son reales si $a > 4\,bRT$ $\therefore$ $4\,RT < \frac{a}{b}$. Si $4\,RT = \frac{a}{b}$, entonces $v = 2b$; es decir, la isoterma toca a $p = 0$ en ese punto y para valores mayores de T no hay intersecciones reales.

El punto crítico para estas isotermas está dado por las condiciones

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T = Tc} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T = Tc} = 0$$

ya que tanto la pendiente como la curvatura de la isoterma son cero en dicho punto. De la ecuación (11.4b)

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

por tanto

$$-\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$$

$$\frac{2\,RT_c}{(v_c - b)^2} = \frac{6a(v_c - b)}{v_c^4}.$$

Al aplicar este sistema de ecuaciones para v_c y T_c, obtenemos

$$v_c = 3\,b$$

$$T_c = \frac{8a}{27\,bR}$$

que sustituidos de nuevo en la ecuación para p conducen al resultado

$$p_c = \frac{a}{27\,b^2}.$$

Nótese también que

$$Z_c \equiv \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3\,ab}{8\,a} \cdot \frac{1}{b} = \frac{3}{8}. \qquad (10.9)$$

El valor de Z_c para el gas de Van der Waals es 0.375 y puede compararse con los valores obtenidos para varios fluidos, que se presentan en la tabla 10.1, donde además hemos listado los valores de las constantes a y b. Como se puede apreciar, Z_c varía en el intervalo $0.23 < Z_c < 0.308$ el cual es menor que el valor obtenido para la ecuación de estado de Van der Waals. Este resultado confirma la validez del modelo desarrollado para representar el comportamiento de un gas real.

Tabla 10.1

Fluido	$a(l^2 atm—mol^{-2})$	$b(l—mol^{-1})$	Z_c
H_2O (vapor)	5.464	0.0305	0.23
SO_2	6.714	0.0564	0.269
CO_2	3.592	0.0427	0.275
C_2H_6	5.489	0.0638	0.286
Xe	4.194	0.0511	0.288
CH_4	2.253	0.0428	0.290
Ar	1.345	0.0322	0.291
O_2	1.370	0.0318	0.292
CO	1.485	0.0399	0.294
H_2	0.244	0.0266	0.304
He^4	0.034	0.0237	0.308

Es importante señalar que los valores de a y b listados en la tabla 10.1 son los que mejor reproducen los datos de estado para los fluidos respectivos con la ecuación de Van der Waals, sobre todo para $T < T_c$.

Los valores de a y b también pueden calcularse a partir de los valores del segundo coeficiente del virial, es decir

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v^2}$$

$$= \frac{RT}{v}\left[1 + \frac{b}{v}\right] - \frac{a}{v^2} + \ldots,\ b \ll v.$$

Entonces

$$pv = RT + \frac{RTb}{v} - \frac{a}{v} + O(v^2)$$

y al comparar este resultado con la ecuación (10.3) encontramos que

$$B(T) = RTb - a. \qquad (10.10)$$

Por otra parte debido a que $B(T)$ puede medirse con relativa precisión o calcularse en términos de un potencial intermolecular dado mediante la teoría cinética de los gases, a y b pueden determinarse de manera independiente. Si comparamos los resultados obtenidos con los de la tabla 10.1, es común encontrar que no concuerdan entre sí, pues la ecuación de Van der Waals no proporciona resultados cuantitativamente correctos cerca del punto crítico, ya que representa una corrección pequeña al gas ideal.

ECUACIÓN REDUCIDA

Una ecuación de estado con dos constantes arbitrarias puede expresarse en forma adimensional, definiendo las llamadas **variables reducidas**

$$\pi = \frac{p}{p_c};\ \phi = \frac{v}{v_c};\ \theta = \frac{T}{T_c}. \tag{10.11}$$

Al sustituir esta ecuación en la ecuación de Van der Waals, tenemos que

$$\pi p_c = \frac{RT_c\theta}{\phi v_c - b} - \frac{a}{(\phi v_c)^2}.$$

Si introducimos los valores de p_c, T_c y v_c en esta ecuación y simplificamos, obtenemos

$$\pi = \frac{8\theta}{3\ \phi - 1} - \frac{3}{\phi^2}$$

o alternativamente

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\ \phi - 1) = 8\ \theta. \tag{10.12}$$

Esta ecuación, en la cual han desaparecido las constantes ajustables a y b, se llama **ecuación de estado reducida** y ejemplifica un caso particular de la ley de estados correspondientes: los gases que tienen los mismos valores de π, ϕ y θ están en estados correspondientes. Esto implica que todas aquellas sustancias con los mismos valores de π, ϕ y θ deben comportarse de manera similar, lo cual es aproximadamente cierto.

REGIÓN HETEROGÉNEA

La diferencia esencial entre las isotermas de un gas real y las de un gas de Van der Waals, estriba en que a temperaturas debajo de la temperatura crítica las últimas son curvas continuas que exhiben un máximo y un mínimo; es decir, tienen la misma forma analítica para las fases líquida y gaseosa, en tanto que las de un gas real tienen, en esa región, una porción horizontal (véase la fig. 10.4).

En esta región el gas no corresponde a estados homogéneos, pues la sustancia se separa en una parte líquida y otra gaseosa. Sin embargo, es posible hacer corresponder la porción *BCDEF* de una isoterma de

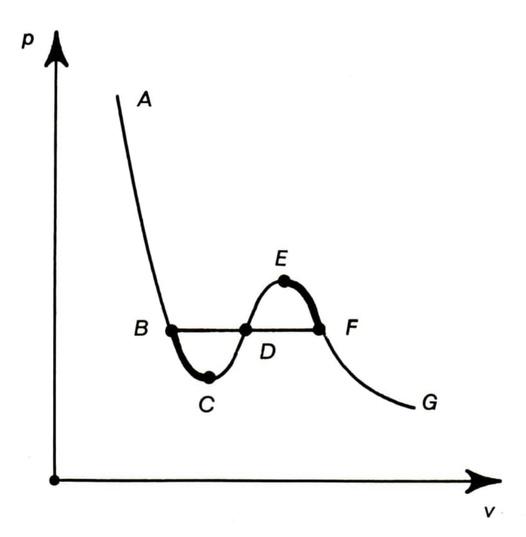


Figura 10.4

Van der Waals con la existencia de estados de equilibrio metaestables en gases reales. En efecto, si a partir de *F* un gas real se comprime lentamente en ausencia de polvo y aislado de perturbaciones mecánicas, puede llevarse a cualquier punto de *FE* donde se llama **vapor sobrecalentado**. De manera similar, la región *BC* corresponde a la del **líquido sobreenfriado**. Tanto el vapor como el líquido mencionados son inestables ante cualquier perturbación, y en presencia de alguna, el vapor se condensa (o el líquido se evapora) y cae a un punto en la porción horizontal.

Ahora bien, si suponemos que la curva *BCDEF* representa los estados de equilibrio metaestables de un gas real, sería posible pasar, mediante un proceso isotérmico, de la región de vapor *FG* a la región del líquido *BA*. Entonces, dada la temperatura de la isoterma, el problema consiste en saber en qué punto hay que trazar la recta *BDF* que determina la presión del vapor a esa temperatura y, por tanto, los estados de equilibrio estables correspondientes a la mezcla heterogénea líquido-vapor.

Para ello consideremos el ciclo isotérmico reversible *BCDEFDB*.

Nótese que *D* es un punto de la isoterma de Van der Waals en la trayectoria *CDE*, y un punto de la isoterma real en la trayectoria *FDB*. Integremos la ecuación

$$Tds = du + pdv$$

para este ciclo

$$T\oint ds = \oint du + \oint p dv.$$

Como

$$\oint ds = 0; \qquad \oint du = 0$$

obtenemos que

$$\oint p dv = 0$$

es decir, la isoterma real debe trazarse de modo que el trabajo total realizado por el fluido en dicho ciclo sea cero, lo cual implica que las áreas bajo las curvas *BCD* y *DEF* son iguales. Debido a lo anterior, a esta construcción se le conoce como la **regla de las áreas iguales** o **construcción de Maxwell**. Es posible demostrar que dicha construcción corresponde justamente a la curva en la que la función $F(T, V)$ es un mínimo y, por lo tanto, a la curva que representa a los estados estables del fluido (véase el capítulo 14 del *PTC*, en particular los problemas 14.25 y 14.26).

Los puntos *E* y *F* que indican el límite de los estados metaestables en la isoterma de Van der Waals, pertenecen a toda una familia de puntos, una pareja de ellos por cada isoterma que termina en el punto crítico y que determina una curva en el plano p—v llamada **curva espinodal**. Su estudio y propiedades son todavía un tema de investigación actual y juega un papel importante, no sólo en fluidos, sino en sistemas más cercanos a problemas prácticos como aleaciones binarias, mezclas vidriosas, fluidos con dos componentes, etc.[1]

Es posible obtener el sistema de ecuaciones (implícitas) que determinan la posición de la isoterma real. En efecto, mediante variables reducidas y llamando ϕ_1 y ϕ_2, a los volúmenes correspondientes a los puntos extremos donde $\phi_2 > \phi_1$, tenemos

$$\int_{\phi_1}^{\phi_2} \pi d\phi = \int_{\phi_1}^{\phi_2} \frac{8\theta d\phi}{3\phi - 1} - 3\int_{\phi_1}^{\phi_2} \frac{d\phi}{\phi^2} = \frac{8}{3}\theta \ln \frac{3\phi_2 - 1}{3\phi_1 - 1} + 3\left[\frac{1}{\phi_2} - \frac{1}{\phi_1}\right]$$

y por tanto

$$\frac{8}{3}\theta \ln \frac{3\phi_2 - 1}{3\phi_1 - 1} + 3\left(\frac{1}{\phi_2} - \frac{1}{\phi_1}\right) = \pi(\phi_2 - \phi_1).$$

[1]El lector interesado puede consultar el excelente artículo de J. W. Cahn, "Spinodal Decomposition", en *Transactions Met. Society of AIME*, vol. 242, 1968, pág. 166.

Además, (π, ϕ_1) y (π, ϕ_2) están sobre la isoterma metaestable, por lo cual

$$\pi = \frac{8\theta}{3\phi_1 - 1} - \frac{3}{\phi_1^2} = \frac{8\theta}{3\phi_2 - 1} - \frac{3}{\phi_2^2} \tag{10.13}$$

que puede usarse para calcular π, ϕ_1 y ϕ_2.

Los límites de los estados metaestables también pueden calcularse, pues corresponden a los puntos E y C para los cuales

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \phi}\right)_\theta = 0 = \frac{-24\theta}{(3\phi - 1)^2} + \frac{6}{\phi^3}$$

de donde resulta que

$$4\theta = \frac{(3\phi - 1)^2}{\phi^3}.$$

Al sustituir este resultado en la ecuación reducida, tenemos

$$\pi = \frac{2(3\phi - 1)^2}{(3\phi - 1)\,\phi^3} - \frac{3}{\phi^2} = \frac{6\phi - 2}{\phi^3} - \frac{3}{\phi^2}$$

y finalmente

$$\pi = \frac{3\phi - 2}{\phi^3} \tag{10.14}$$

que es la ecuación de la curva que separa los estados metaestables de los inestables.

PUNTO CRÍTICO

El punto crítico está definido por

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{Tc} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{Tc} = 0.$$

Entonces

$$\varkappa \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T = Tc} = \infty.$$

Debido a que las propiedades de un gas son altamente singulares en el punto crítico, es conveniente hacer un estudio más detallado de las mismas.

Es claro que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) > 0$$

es válido para $V = V_c$, $T = T_c$ (véase la fig. 10.2), pero

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

entonces

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \infty$$

para $T = T_c$, esto es, el coeficiente de expansión volumétrica también es infinito en el punto crítico. Como

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p T$$

$$C_p = \infty \text{ para } T = T_c.$$

Un análisis del punto crítico mediante una ecuación de estado como la de Van der Waals, ilustra cualitativamente los resultados anteriores; sin embargo, cuantitativamente las conclusiones son inexactas. Las isotermas de un gas real son más planas que las de un gas de Van der Waals, tanto así que, en la actualidad, parece que

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \quad y \quad \left(\frac{\partial^4 p}{\partial V^4}\right)_T$$

también son cero en $T = T_c$ y $V = V_c$, lo cual nos hace pensar que el comportamiento de un gas real en el punto crítico no puede representarse por funciones que sean desarrollables en series de Taylor en la vecindad de dicho punto. En el capítulo referido a las transiciones de fase (capítulo 14) desarrollaremos este tema.

EFECTO JOULE—KELVIN

Hasta ahora hemos discutido la naturaleza de las propiedades térmicas con base en una ecuación de estado, específicamente la de Van der Waals, para un gas imperfecto. Sin embargo, si queremos tener un conocimiento completo de todas la propiedades termodinámicas del gas,

es necesario conocer algo más sobre sus propiedades caloríficas. En el capítulo 6 vimos que mediante el experimento de Joule-Gay Lussac es posible asignar a un gas ideal una energía interna dependiente sólo de T, pero este resultado no es aplicable para gases reales. Experimentos posteriores realizados por Joule y W. Thomson (Lord Kelvin) dieron lugar a un efecto ahora conocido como **efecto Joule-Kelvin** que resultó ser muy eficaz en la investigación de las propiedades termodinámicas de gases imperfectos. El método utilizado por estos autores consiste en observar el cambio en la temperatura de un gas cuando éste pasa, adiabáticamente, por una diferencia de presiones constante, a través de una válvula u obturador de gases. Originalmente se usaba una pared porosa y de allí que a este efecto también se le conozca como **experimento de la pared porosa**.

A lo largo de dos secciones de un tubo o ducto cualquiera conectadas entre sí por una válvula (fig. 10.5), se establece un flujo estacionario con un gas cualquiera. Este flujo se condiciona de modo que la presión p_i a la izquierda de la válvula sea mayor que la presión p_f a la derecha, ambas manteniéndose constantes. Entonces, si una masa de gas ocupa un volumen inicial V_i al pasar a la región de menor presión, donde ocupará un volumen V_f, realiza un trabajo W dado por

$$W = \int_{V_i}^{0} p_i dV + \int_{0}^{V_f} p_f dV = p_f V_f - p_i V_i$$

ya que $W = W_{ad}$, pues $d'Q = 0$ para todo el proceso. Entonces, según la primera ley de la termodinámica

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i$$

o sea que

$$H_i = H_f \qquad (10.15)$$

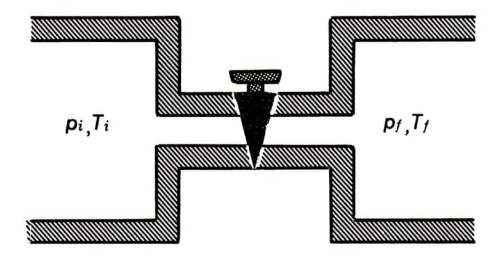


Figura 10.5

el proceso es isentálpico. Debe quedar claramente establecido que el flujo de gas de la región de alta presión a la de baja presión, no es reversible, pero en cada una de las secciones existe el equilibrio térmico. Para este proceso, la variación de la temperatura con la presión está dada por

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \tag{10.16}$$

donde μ es el llamado **coeficiente de Joule-Kelvin** que tiene una representación geométrica bien definida. Si consideramos T_f como la variable dependiente y variando p_i, T_i y p_f, se pueden obtener una serie de puntos que representados en un diagrama T, p están unidos por una curva, la isentálpica del proceso (véase la figura 10.6).

Las isentálpicas determinadas en este experimento, como lo establece claramente la ecuación (10.15), representan a un *proceso*, no a un estado de equilibrio. En efecto, para una pareja de valores de p_i y T_i, la ecuación $h\ (p_i, T_i) = h\ (T_f, p_f) =$ const, implica que para cada valor de esa constante, $T_f = T_f\ (p_f)$

En general, podemos escribir que

$$T_f = T_f(p_i, T_i, p_f)$$

puede ser igual, mayor o menor que T_i y la pendiente a la curva en cada uno de estos puntos, es precisamente μ. Más aún, la curva tiene una for-

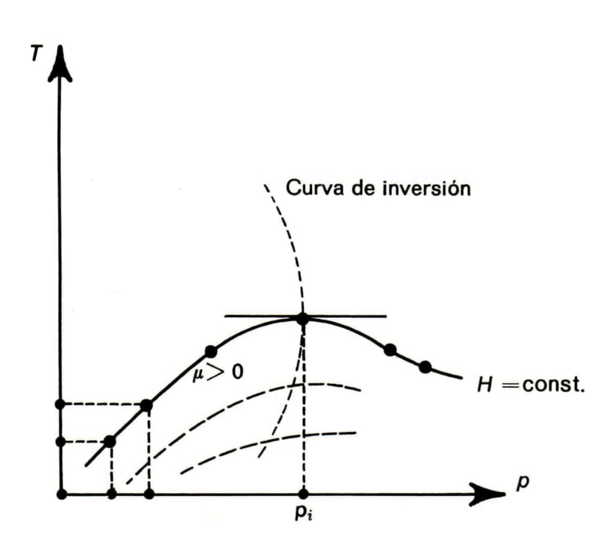


Figura 10.6

ma como la mostrada en la figura 10.6, con un punto para el cual $\mu = 0$. Al lugar geométrico de los puntos para los cuales $\mu = 0$ se le llama **curva de inversión**. La región a la izquierda de esta curva corresponde a procesos donde $\mu > 0$; es decir, a una disminución de presiones corresponde una disminución en la temperatura y ocurre un enfriamiento. Éste es el principio para que opere una máquina Collins utilizada en la licuefacción de gases. Para la región $\mu < 0$, a la disminución de la presión corresponde un aumento en la temperatura y, por tanto, un calentamiento.

Es conveniente expresar μ en términos de las variables de estado, a fin de calcular la ecuación de la curva de inversión. Para ello partimos de la ecuación (9.32), a saber

$$dH = TdS + Vdp.$$

Por otra parte, de la llamada segunda ecuación TdS, o sea

$$TdS = C_p dT - TV\beta dp \tag{10.17}$$

obtenemos

$$dH = C_p dT + V(1 - T\beta)dp$$

por tanto

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\beta - 1). \tag{10.18}$$

Para un punto de inversión $\mu = 0$, lo cual implica que

$$T_i = \frac{1}{\beta}. \tag{10.19}$$

También para un gas ideal $\mu = 0$. Esto es físicamente consistente, pues un gas ideal no licúa. Además $H = H(T)$ para este sistema.

Para un gas de Van der Waals

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\frac{R(V - b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V - b)^2}$$

entonces

$$\mu = \frac{V}{C_p}\left\{\frac{RT(V - b)}{VRT - \frac{2a}{V^2}(V - b)^2} - 1\right\}.$$

La temperatura de inversión está dada por la condición $\mu = 0$, por lo que

$$-bRT_i + \frac{2a}{V^2}(V^2 - 2bV + b^2) = 0$$

y tomando en cuenta que $V > b$

$$bRT_i \cong 2a - \frac{4ab}{V}$$

o bien

$$T_i \cong \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{2b}{V}\right) \tag{10.20}$$

Véase que $T_i \neq 0$, debido a que el gas de Van der Waals parte de un gas ideal para $a \neq 0$, $b \neq 0$.

Puesto que $\mu = 0$ siempre que $T\beta = 1$, esta condición sustituida en la ecuación de estado, determina la curva de inversión. Si partimos de la forma reducida de la ecuación de estado, es decir, la ecuación (10.12), obtenemos el siguiente resultado para un gas de Van der Waals

$$\pi = \frac{8\theta}{3\phi - 1} - \frac{3}{\phi^2}$$

por tanto

$$0 = \frac{8d\theta_\pi}{3\phi - 1} - \frac{24\theta d\phi_\pi}{(3\phi - 1)^2} + \frac{6}{\phi^3}d\phi_\pi$$

$$0 = \frac{4d\theta_\pi}{3\phi - 1} - \frac{12\theta\phi^3 - 3(3\phi - 1)^2}{\phi^3(3\phi - 1)^2}d\phi_\pi \therefore$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial\theta}\right)_\pi = \frac{4\phi^3(3\phi - 1)}{12\theta\phi^3 - 3(3\phi - 1)^2}$$

En función de las variables reducidas, la condición para que $\mu = 0$ será

$$\theta\left(\frac{\partial\phi}{\partial\theta}\right)_\pi = \phi$$

luego tendremos que

$$\frac{4\theta\phi^3(3\phi - 1)}{12\theta\phi^3 - 3(3\phi - 1)^2} - \phi = 0$$

o bien

$$\theta = \frac{3}{4\phi^2}(3\phi - 1)^2. \qquad (10.21)$$

En función del volumen reducido, esta ecuación nos da la temperatura para la cual un gas de Van der Waals tiene una $\mu = 0$. Al sustituir este resultado en la escuación de estado, obtenemos

$$\pi = \frac{9}{\phi^2}(2\phi - 1) \qquad (10.22)$$

que es la ecuación de la curva de inversión.

De las ecuaciones (10.21) y (10.22) se puede eliminar el volumen para obtener la ecuación de la curva de inversión en el plano $\theta - \pi$. El resultado es

$$(\pi + 12\theta + 27)^2 = 1728\theta \qquad (10.23)$$

cuya gráfica aparece en la figura 10.7 representada por la curva punteada I.

La curva II representa la curva calculada con una ecuación de Dietrici y está definida por la ecuación

$$\pi = (8 - \theta)\exp\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\theta}\right). \qquad (10.24)$$

La curva III representa los resultados experimentales obtenidos para el nitrógeno. Al comparar los resultados teóricos vemos que la curva obtenida a partir de la ecuación de Dietrici concuerda mejor con la curva

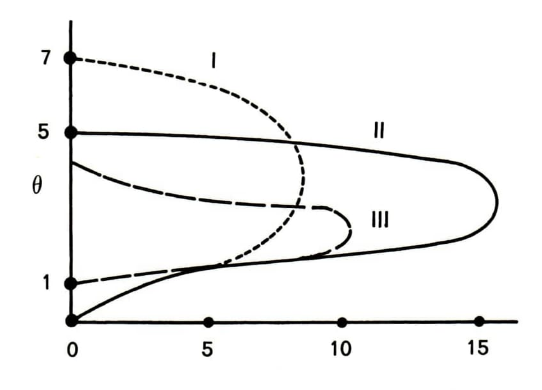


Figura 10.7

III que la curva obtenida para el gas de Van der Waals, pero esta concordancia todavía deja mucho que desear. La región dentro de la curva de inversión corresponde a la región para la cual $\mu > 0$ y el gas se enfría por expansión, en tanto que fuera de esta región $\mu < 0$ y el gas se calienta.

Existen dos aplicaciones del efecto Joule-Kelvin que son de gran importancia en la práctica. La primera de ellas es que permite investigar los coeficientes de virial que ocurren en el desarrollo del virial de la ecuación de estado de un gas imperfecto y, por tanto, proporciona información sobre la naturaleza de la fuerzas intermoleculares. La segunda aplicación la constituye el uso de este efecto en la calibración de termómetros utilizados en la calibración de temperaturas empíricas en términos de la escala termodinámica. A continuación discutiremos estas dos aplicaciones.

Supongamos que la ecuación de estado de un gas real está representada por la ecuación (10.3). Esta ecuación puede reescribirse en la forma siguiente

$$pv = A' + B'p + C'p^2 + \dots \qquad (10.3')$$

donde

$$A' = A = RT, \qquad B' = \frac{B}{A'}, \qquad C' = BB' + A^2C, \dots \qquad (10.3'')$$

De las ecuaciones (10.3′) y (10.18) podemos obtener

$$\mu C_p = \left(T\frac{dB'}{dT} - B'\right) + p\left(T\frac{dC'}{dT} - C'\right) + \dots. \qquad (10.25)$$

Si ahora suponemos que μ y C_p también se pueden expresar como series de potencias en la presión p, esto es

$$\mu(p, T) = \mu_0(T) + p\mu_1(T) + \dots \qquad (10.26a)$$

$$C_p(p, T) = C_{p,0}(T) + pC_{p,1}(T) + \dots \qquad (10.26b)$$

entonces

$$\mu C_p = \mu_0(T)C_{p,0}(T) + p[\mu_1(T)C_{p,0}(T) + C_{p,0}(T)\mu_1(T)] + \dots \qquad (10.27)$$

Al comparar los coeficientes de p de las ecuaciones (10.25) y (10.27), obtenemos

$$\mu_0(T) = \frac{T^2}{C_{p,0}}\frac{d}{dT}\left(\frac{B'(T)}{T}\right) \qquad (10.28)$$

o de otra manera alternativa

$$\mu_0(T) = \frac{T^2}{C_{p,0}} \frac{d}{dT} \left(\frac{B(T)}{RT^2} \right) \tag{10.29}$$

ecuación que expresa el segundo coeficiente del virial $B(T)$ en función de $\mu_0(T)$, cantidad que se determina experimentalmente. En efecto, de las determinaciones experimentales de $\mu_0(T)$ se puede obtener información acerca del segundo coeficiente del virial, o también un valor teórico de $B(T)$ obtenido para cierto modelo de interacción molecular, puede confrontarse con el experimento y comprobar así su validez. El proceso, aunque más laborioso, es aplicable a otros coeficientes del virial, al comparar los coeficientes de p, p^2... de las ecuaciones (10.25) y(10.27).

La segunda y última aplicación del efecto Joule-Kelvin está basado en el siguiente resultado obtenido anteriormente: el termómetro de un gas ideal es el más adecuado para determinar temperaturas empíricas. También demostramos que para todo el intervalo donde es aplicable la escala con respecto al gas ideal, $\theta = T$, donde T es la temperatura universal. Sin embargo, si queremos calibrar un termómetro a fin de obtener temperaturas termodinámicas, aun en condiciones en que el termómetro (He o H_2) no se comporte como un gas ideal, es necesario introducir correcciones a la temperatura medida, por efectos de no idealidad. El efecto Joule-Kelvin es muy adecuado para este fin, ya que como $\mu = 0$ para un gas ideal, su determinación proporciona una medición del grado de imperfección del gas y, por lo tanto, sugiere una forma natural de establecer estas correcciones.

Supongamos que θ es la temperatura medida con el termómetro y $\left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_H = \mu(\theta, p)$ el coeficiente de Joule-Kelvin determinado mediante dicho termómetro. Por otra parte, la expresión termodinámica, para este efecto, está dada por la ecuación (10.18), a saber

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left\{ T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right\}. \tag{10.18'}$$

Sea C'_p el calor específico a presión constante medido por el termómetro, esto es

$$C'_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \frac{dT}{d\theta} = C_p \frac{dT}{d\theta}$$

Entonces

$$\mu(\theta, p) = \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_H = \frac{d\theta}{dT} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{d\theta}{dT} \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]$$

por lo que

$$\mu(\theta, p) = \frac{1}{C'_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \frac{d\theta}{dT} - v\right] \equiv \mu'. \tag{10.30}$$

Al recordar términos en esta ecuación, obtenemos

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{d\theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \frac{1}{\mu' C'_p + v}. \tag{10.31}$$

Esta ecuación tiene la ventaja de que todos los términos que aparecen en el miembro derecho pueden determinarse con el termómetro de gas. Entonces, al integrar dos temperaturas cualesquiera

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \int_{\theta_1}^{\theta_2}\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \frac{d\theta}{\mu' C'_p + v}. \tag{10.32}$$

Seleccionando los límites de la integral como dos fijos, por ejemplo, hielo y vapor, se obtiene la relación de las temperaturas absolutas para estos puntos

$$\frac{T_V}{T_h} = \exp\int_{273.16}^{373.16}\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \frac{d\theta}{\mu' C'_p + v}. \tag{10.33}$$

Si queremos calcular T_V o T_h basta integrar la temperatura θ correspondiente y otro punto cualquiera. En esta forma, la escala del gas ideal está calibrada en términos de la escala termodinámica.

PROBLEMAS

10.1.

a) Calcúlense $U(V, \theta)$, $S(V, \theta)$, C_p, C_V y $C_p - C_V$ para un gas de Van der Waals. Supóngase que C_V es constante, es decir, independiente de T y V.

b) Deducir la ecuación de la trayectoria de un proceso adiabático reversible para un gas de Van der Waals.

10.2.

a) Obténganse las constantes críticas para un gas que obedece a la ecuación de Dietrici.

b) Obténgase la forma reducida de la ecuación de Dietrici.

10.3. Aplicar los mismos incisos del problema 11.2 a la ecuación de Berthelot.

10.4. Demostrar que para un gas de Van der Waals β, K y C_p son infinitos y C_V finito en el punto crítico. Encontrar el valor de C_V. Sugerencia: integrar

la ecuación (8.25*b*) sobre la isoterma crítica mediante la ecuación (10.12).[2]

10.5. Obtener las ecuaciones (10.23) y (10.24).

10.6. Demostrar las ecuaciones (10.3′) y (10.3′′).

10.7. Demostrar que en una expansión adiabática reversible el gas siempre se enfría, es decir, $\mu > 0$ ($dT < 0$ para $dp < 0$).

10.8. Suponga que un gas real está descrito por una ecuación de estado que contiene sólo hasta el término del segundo coeficiente del virial. La forma de éste es tal que existe una temperatura T_B llamada temperatura de Boyle para la cual $B = 0$ y el gas se comporta como gas ideal. Calcular T_B en las ecuaciones de Van der Waals y de Berthelot.

10.9. De acuerdo con la figura 10.4, mostrar que $\oint p dv = 0$ sobre el ciclo *BC-DEFDB* **no** constituye una demostración de que el trabajo calculado sobre un ciclo isotérmico es cero.

10.10. Dar un argumento físico preciso para mostrar que la región *CDE* de la isoterma de Van der Waals en la figura 10.4 representa estados inestables y, por lo tanto, inalcanzables.

10.11. ¿Cuál es la dependencia más general que puede tener C_V con T y V para que de acuerdo con la segunda ley sea compatible con la ecuación de Van der Waals?

[2] *Cfr.* "Thermodynamics of Critical Points", en *Physics Today*, **21**, 1968, pág. 23.

11

Sistemas magnéticos

Un resultado muy conocido para el campo de inducción magnética $\vec{\mathscr{B}}$ es que div $\vec{\mathscr{B}} = 0$, lo cual implica que la estructura magnética más simple es un dipolo magnético, puesto que las líneas de inducción magnética son cerradas. En algunos materiales, los efectos magnéticos entre los electrones no se cancelan y dan lugar a un momento magnético neto $\vec{\mu}$ del material. Estos efectos magnéticos provienen esencialmente de asociar a los electrones un dipolo magnético. Estos materiales, como el *Mn*, *U*, etc., exhiben el fenómeno de paramagnetismo, que depende de la temperatura del material y, como veremos, puede usarse para convertir energía magnética en calor y viceversa, en especial a bajas temperaturas.

Consideremos un material paramagnético en presencia de un campo externo de intensidad $\vec{\mathscr{H}}$ al cual está relacionado un campo de inducción $\vec{\mathscr{B}}$. Si χ es la susceptibilidad magnética del material y μ_0 la permeabilidad del vacío, tenemos que

$$\vec{\mathscr{B}} = \mu_0 \vec{\mathscr{H}}(1 + \chi). \tag{11.1}$$

También[1]

$$\chi \vec{\mathscr{H}} = \vec{\beta} \tag{11.1'}$$

donde $\vec{\beta}$ es la intensidad de magnetización por unidad de volumen. Entonces

$$\vec{\mathscr{B}} = \mu_0(\vec{\mathscr{H}} + \vec{\beta}). \tag{11.2}$$

Para conocer la dependencia de χ con el campo externo $\vec{\mathscr{H}}$, examinemos dos casos límites. Primero, si dicho campo externo es pequeño,

[1]En general $\chi = \vec{\mathscr{B}} / \vec{\mathscr{H}}$ es un tensor.

entonces χ es independiente del valor del campo. Segundo, en el caso extremo en que $\vec{\mathscr{H}}$ sea suficientemente grande para alinear a todos los dipolos, la intensidad de magnetización alcanza su valor máximo $\beta_{max} = \mu \frac{N}{V}$. Este valor es también independiente del valor de $\vec{\mathscr{H}}$, luego $\chi = \mu \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{|\vec{\mathscr{H}}|}$, o sea, es inversamente proporcional al valor absoluto del campo externo.

La energía por la unidad de volumen está dada por

$$\epsilon = \tfrac{1}{2} \vec{\mathscr{H}} \cdot \vec{\mathscr{B}} = \tfrac{1}{2} \mu_0 \vec{\mathscr{H}} \cdot (\vec{\mathscr{H}} + \vec{\beta}) \qquad (11.3)$$

donde $\frac{1}{2} \mu_0 \vec{\mathscr{H}}^2$ es la energía del campo magnético en el vacío y $\frac{1}{2} \mu_0 \vec{\mathscr{H}} \cdot \vec{\beta}$ es la energía que el campo gasta para alinear los momentos magnéticos de los átomos. Entonces, la contribución total a la energía interna del sistema, producida por el campo, será

$$E = \tfrac{1}{2} \mu_0 V \vec{\mathscr{H}} \cdot \vec{\beta}. \qquad (11.4)$$

Definimos la magnetización total $\vec{\mathscr{M}} = V\vec{\beta}$. La ecuación (11.4) queda entonces como

$$E = \tfrac{1}{2} \vec{\mathscr{M}} \cdot \vec{\mathscr{H}}. \qquad (11.5)$$

Para materiales paramagnéticos

$$\vec{\mathscr{M}} = V\chi\vec{\mathscr{H}}. \qquad (11.6)$$

El trabajo de magnetización efectuado por el campo sobre el material para incrementar su magnetización por $d\vec{\mathscr{M}}$ es

$$dE = \mu_0 V \chi \mathscr{H} d\mathscr{H} = \mu_0 \vec{\mathscr{H}} \cdot d\vec{\mathscr{M}}$$

donde se han utlizado las ecuaciones (11.5) y (11.6). La energía gastada por el campo está dada por

$$\int dE = \mu_0 \int \vec{\mathscr{H}} \cdot d\vec{\mathscr{M}} = \mu_0 V \chi \int \vec{\mathscr{H}} \cdot d\vec{\mathscr{H}} = \tfrac{1}{2} \mathscr{H}^2 \mu_0 V \chi$$

Por tanto, el trabajo que el sistema realiza sobre el campo está dado por la expresión siguiente

[2]Nótese que si $\mathscr{M}$ es proporcional a $\mathscr{H}$, $\alpha = \alpha'_T$. En estos casos la constante de proporcionalidad es simplemente V_χ, luego $\alpha = \alpha'_T = V_\chi$.

$$d'W = -\mu_0 \vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{\mathcal{M}}. \qquad (11.7)$$

La primera ley de la termodinámica para un material paramagnético se expresa de la manera siguiente

$$dU = d'Q - pdV + \mu_0 \vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{\mathcal{M}} \qquad (11.8)$$

ya que $-\mu_0 \vec{\mathcal{H}} \cdot d\mathcal{M}$ es el trabajo realizado por el sistema sobre sus alrededores. Puesto que para materiales lineales e isotrópicos $\vec{\mathcal{H}}$ y $\vec{\mathcal{M}}$ son colineales $\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{\mathcal{M}} = \mathcal{H} d\mathcal{M}$. También, en general $pdV \ll \vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{\mathcal{M}}$ y puede despreciarse el término en pdV como ocurre en un sólido a bajas presiones; esto no ocurre en el caso de gases, donde debe estudiarse más detalladamente la relación entre ambos.

Tenemos entonces que para sólidos a bajas presiones la ecuación (11.8) se reduce a

$$dU = d'Q + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M}$$

y usando la ecuación (7.23)

$$dU = TdS + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M}. \qquad (11.8')$$

Esta expresión nos hace ver que para escribir relaciones entre variables termodinámicas válidas para un sólido paramagnético, basta tomar las correspondientes para un fluido y cambiar la presión p por $\mathcal{H}$ y el volumen V por $-\mu_0 \mathcal{M}$. De acuerdo con esta técnica discutiremos a continuación relaciones generales entre algunas propiedades calóricas de este sistema. Debido a que

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial C_{\mathcal{M}}}{\partial \mathcal{M}}\right)_T = -\mu_0 T\left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{M}} \qquad (11.9a)$$

y análogamente

$$\left(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \mu_0 T\left(\frac{\partial^2 \mathcal{M}}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{H}} \qquad (11.9b)$$

De la ecuación (11.6) y suponiendo que χ es, en general, función de $\mathcal{H}$ y de T, obtenemos, al sustituir en (11.9b)

$$\left(\frac{\partial C_{\mathscr{H}}}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \mu_0 T \mathscr{H} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2}\right)_{\mathscr{H}} \tag{11.9c}$$

donde $\alpha(T, p) = V\chi$.

Por otra parte, de la ecuación (8.21) que proporciona la diferencia entre los calores específicos para un fluido, obtenemos la relación correspondiente, a saber

$$C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} = -\mu_0 T \left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} \tag{11.10}$$

De la relación cíclica

$$\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{M}}\right)_{\mathscr{H}} \left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = -1$$

podemos transformar la ecuación (11.10) en la expresión

$$C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} = \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial T}\right)^2_{\mathscr{H}} \cdot \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \mathscr{M}}\right)_T . \tag{11.11}$$

Al definir la susceptibilidad isotérmica del sólido α'_T como[2]

$$\alpha'_T = \left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \tag{11.12}$$

por analogía con la compresibilidad isotérmica $\varkappa_T$, y sustituir las ecuaciones (11.6) y (11.12) en (11.11), obtenemos

$$C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} = \frac{T\mathscr{H}^2 \mu_0}{\alpha'_T} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)^2 . \tag{11.13}$$

A diferencia de los fluidos ordinarios, para los que $C_p - C_V > 0$, en el caso de un sólido magnético, $C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} \gtrless 0$. En efecto si $\mathscr{H} = 0$

$$C_{\mathscr{H}} = C_{\mathscr{M}}.$$

Para un material paramagnético $\mathscr{M}$ y $\mathscr{H}$ están en la misma dirección, $\chi > 0$ y α'_T es positiva; luego, en presencia de un campo magnético $C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} > 0$. Finalmente, si el material es diamagnético $\chi < 0$, α'_T es negativa y $C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} < 0$.

Vamos ahora a trabajar un poco con las ecuaciones TdS. En las representaciones $(T, \mathscr{M})$ y $(T, \mathscr{H})$, respectivamente, sabemos que

$$TdS = C_{\mathscr{M}} dT - \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} d\mathscr{M} \tag{11.14a}$$

$$TdS = C_{\mathcal{H}}dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}. \tag{11.14b}$$

Al considerar un proceso isentrópico y reversible estas ecuaciones conducen de inmediato a los siguientes resultados

$$C_{\mathcal{M}} = \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{\mathcal{M}} \tag{11.15a}$$

$$C_{\mathcal{H}} = -\mu_0 T \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{S} = T \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_{\mathcal{H}} \tag{11.15b}$$

donde para escribir la última igualdad hemos usado los análogos magnéticos de las relaciones de Maxwell (M — 1) y (M — 3), respectivamente. Al dividir miembro a miembro las ecuaciones (11.15a y b) mediante las formas intermedias y realizar operaciones algebraicas simples con la ayuda de la relación cíclica, obtenemos

$$\frac{C_{\mathcal{H}}}{C_{\mathcal{M}}} = \frac{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{M}}\right)_S}{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{M}}\right)_T} = \frac{\alpha'_T}{\alpha'_S} = \Gamma \tag{11.16}$$

donde hemos usado la ecuación (12.12) y α'_S es la susceptibilidad magnética adiabática, definida como

$$\alpha'_S = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}}\right)_S . \tag{11.17}$$

Es interesante hacer notar que en ausencia de un campo magnético, $\Gamma = 1$, debido a que $C_{\mathcal{H}} = C_{\mathcal{M}}$. Más aún, Γ difiere de la unidad proporcionalmente a $\mathcal{H}^2$ como puede verse de la ecuación (11.13). Esto implica que para campos muy pequeños una medición experimental de α'_S puede atribuirse a α'_T sin cometer un error grave. Sin embargo, en la práctica es α'_S la que se mide al utilizar campos alternos, ya que en estos casos la muestra no tiene tiempo de intercambiar calor con sus alrededores. Cuando los campos son grandes α'_S y α'_T pueden diferir sustancialmente, lo cual implica que si magnetizamos al sólido de manera adiabática, su temperatura puede variar. Lo anterior se comprueba mediante la ecuación (11.5b), ya que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = -\frac{T\mu_0}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} .$$

Para un material lineal, $\mathcal{M} = \alpha\mathcal{H}$ y, por tanto

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = -\frac{\mathcal{H} T \mu_0}{C_{\mathcal{H}}}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}. \tag{11.18}$$

Con base en esta ecuación observamos que si α depende de la temperatura, existe un cambio en la temperatura del material cuando éste se magnetiza adiabáticamente. Este efecto se conoce como **efecto magneto-calórico**, que aunque es pequeño a temperatura ambiente o temperaturas bajas, para sustancias tales que $(\partial\alpha / \partial T)_{\mathcal{H}} < 0$ puede utilizarse a fin de obtener temperaturas menores de 1 °K por desmagnetización adiabática. Para estimar el orden de magnitud de este efecto, vamos a considerar un sólido paramagnético ideal que obedece a la ecuación de Curie, a saber

$$\chi = \frac{a}{T} \tag{11.19}$$

donde a es una constante positiva. Mediante la ecuación (11.17) y la definición de α en términos de χ, obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = \mu_0 a V \frac{\mathcal{H}}{C_{\mathcal{H}} T}. \tag{11.20}$$

Para un sólido tal, $S = S(\mathcal{H}, T)$ puede calcularse a partir del análogo magnético de la relación de Maxwell (M-4). En efecto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \mu_0\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} = \mu_0\mathcal{H}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} = -a\mu_0 V\frac{\mathcal{H}}{T^2}$$

e integrando desde $\vec{\mathcal{H}} = 0$ hasta un valor $\vec{\mathcal{H}}$ a temperatura constante, obtenemos

$$S(\mathcal{H}, T) - S(0, T) = -a\mu_0\frac{V\mathcal{H}^2}{2T^2} \tag{11.21}$$

donde $S(0, T)$ es la entropía del sólido en ausencia de campo. Si ahora realizamos una desmagnetización adiabática reversible a partir de una temperatura T_i en presencia de un campo $\mathcal{H}$, hasta una temperatura T_f en ausencia de campo, la relación entre estas temperaturas está dada por la ecuación (11.21), esto es

$$S(0, T_f) - S(0, T_i) = -a\mu_0\frac{V\mathcal{H}^2}{2T_i^2}. \tag{11.22}$$

ya que

$$S(\mathscr{H}, T_i) = S(0, T_f).$$

Como por otra parte

$$C_{\mathscr{H}=0} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}=0}$$

para

$$\Delta S = S(0, T_f) - S(0, T_i)$$

tenemos que

$$-a\mu_0 V\frac{\mathscr{H}^2}{2T_i^2} = C_0\frac{\Delta T}{T_i}$$

y por tanto

$$\Delta T = T_f - T_i = -a\mu_0 V\frac{\mathscr{H}^2}{2C_0T_i} \qquad (11.23)$$

donde $C_0 = C_{\mathscr{H}=0}$. Como C_0 y T_i son grandes a temperatura ambiente, el cambio en T en estas condiciones es despreciable. En efecto, si $\mathscr{H} \sim 10^4$ gauss y $T_i \sim 300\,°K$, $\Delta T \sim -10^{-3}\,°K$. Sin embargo, a medida que T_i disminuye, C_0 también, y este efecto es bastante más pronunciado.

A temperaturas muy bajas, las aproximaciones utilizadas para encontrar el resultado expresado por la ecuación (11.23) no son válidas. Esto proviene esencialmente de la invalidez de la ecuación de Curie; sin embargo, dentro de esta aproximación podemos exhibir el comportamiento cualitativo del sólido. Para ello calculemos $C_{\mathscr{H}}$ a partir de la ecuación (11.21). El resultado es

$$C_{\mathscr{H}} = C_0 + a\mu_0 V\frac{\mathscr{H}^2}{T^2}. \qquad (11.24)$$

A bajas temperaturas, valores moderados de $\mathscr{H}$ implicarán una predominancia del segundo término sobre el primero en el miembro derecho, de manera que al despreciar C_0 vemos que

$$C_{\mathscr{H}} \cong \mu_0 aV\frac{\mathscr{H}^2}{T^2}. \qquad (11.25)$$

Por otra parte, las ecuaciones (11.19) y (11.18) junto con la definición de α establecen que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = \frac{\mathscr{H} T}{C_{\mathscr{H}}} \mu_0 a \frac{V}{T^2}$$

que, combinada con la ecuación (11.25), conduce a la expresión

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = \frac{T}{\mathscr{H}}$$

y por tanto

$$\frac{T}{\mathscr{H}} = \text{const.} \qquad (11.26)$$

para una desmagnetización adiabática. Esto implica que T disminuye proporcionalmente a $\mathscr{H}$ en el proceso, permitiendo que su valor se reduzca. En apariencia, este resultado implica que para $\mathscr{H} = 0$, $T = 0\,^\circ K$, lo cual está en contradicción con la tercera ley de la termodinámica, como veremos más adelante. Sin embargo, la ecuación (11.26) es inaplicable a bajas temperaturas por tres razones:

a) La ley de Curie no es válida.
b) Para campos moderados C_0 no es despreciable.
c) Se han ignorado efectos de saturación.

Sin embargo, al considerar una sal paramagnética que obedezca a la ley de Curie a la menor temperatura posible, como el alumbre o el $CuKSO_4$ se puede, a partir de $T_i = 1\,^\circ K$ y $\mathscr{H} = 20\,000$ gauss, desmagnetizar la sal y producir una $T_f \ll 0.0005\,^\circ K$ temperatura que no puede obtenerse por ningún otro método.

GAS PARAMAGNÉTICO

Como hicimos notar anteriormente, en el caso de un gas paramagnético, el término pdV que aparece en la ecuación (11.8) no es despreciable, en cuyo caso el sistema requiere de tres variables independientes para especificar sus estados de equilibrio. Entonces la ecuación fundamental de la termodinámica queda expresada como

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 \mathscr{H} d\mathscr{M}. \qquad (11.8'')$$

Supondremos conocidas dos ecuaciones de estado, a saber, la del gas ideal y la del medio paramagnético ideal.

Así pues

$$pV = \nu\mathcal{R}T$$

y

$$\mathcal{M} = \alpha\mathcal{H} = aV\frac{\mathcal{H}}{T} = C\frac{\mathcal{H}}{T} \tag{11.27}$$

donde C es la constante de Curie.

Tomemos primero la representación $\mathcal{M}$, V, T. Si suponemos conocida la entropía como función de estas variables, podemos reescribir la ecuación (11.8′′) en la forma siguiente

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{M},V} dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mathcal{M},V} - p\right] dV +$$
$$\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} + \mu_0\mathcal{H}\right]d\mathcal{M}$$

y por tanto

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}} \equiv C_{V,\mathcal{M}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}}$$

$$\left(\frac{\partial U}{V}\right)_{T,\mathcal{M}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{V,\mathcal{M}} - p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} + \mu_0\mathcal{H}.$$

Por otra parte, para la función de Helmholtz tenemos que

$$dF = -SdT - pdV + \mu_0\mathcal{H}d\mathcal{M}$$

y por tanto

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}}, p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{M}}, \mathcal{H} = \mu_0\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V}.$$

De estas relaciones surgen tres de las relaciones de Maxwell para el sistema, a saber

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{M}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}}, \left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} = -\mu_0\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{M}}$$
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_{V,T} = \mu_0\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{\mathcal{M},V} \tag{11.28}$$

Al emplear estas relaciones en las expresiones para las derivadas parciales de U con respecto a V y a $\mathcal{M}$, respectivamente, obtenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{M}} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}} - p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} = \mu_0\left\{-T\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{\mathcal{M},V} + \mathcal{H}\right\}$$

De las ecuaciones de estado conocidas, comprobamos que ambas expresiones son iguales a cero, por lo cual concluimos que U es sólo una función de la temperatura. La ecuación de energía para el gas es conocida

$$U = \int C_{V,\mathcal{M}}\,dT + \text{const.}$$

y si el gas es monatómico

$$U = \tfrac{3}{2}\nu\,\mathcal{R}\,T + \text{const.}$$

Por otra parte

$$C_{p,\mathcal{H}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}}$$
$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{M},V} + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mathcal{M},T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}} + T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}}$$

que, mediante el uso de las ecuaciones (11.28) y de las ecuaciones de estado, puede reducirse a la forma

$$C_{p,\mathcal{H}} = C_{V,\mathcal{M}} + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}} - \mu_0\mathcal{H}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}}$$

y mediante una nueva aplicación de las ecuaciones de estado se obtiene

$$C_{p,\mathcal{H}} - C_{V,\mathcal{M}} = \nu\mathcal{R} + \mu_0\frac{\mathcal{M}^2}{C}. \tag{11.29}$$

Si el gas es monatómico, entonces

$$C_{p,\mathcal{H}} = \tfrac{5}{2}\nu\mathcal{R} + \mu_0\frac{\mathcal{M}^2}{C}. \tag{11.30}$$

La ecuación para la entropía en esta representación se puede obtener fácilmente al calcular su forma diferencial, por medio de las ecuaciones (11.28) y las de estado. Para un gas monatómico obtenemos

$$dS = \tfrac{3}{2}\nu\mathcal{R}\frac{dT}{T} + \nu\mathcal{R}\frac{dV}{V} - \mu_0\frac{\mathcal{M}}{C}d\mathcal{M}$$

que por integración da

$$S = S_0 + \nu\mathcal{R} \ln \frac{V}{V_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{\mu_0}{2C} \mathcal{M}^2 \qquad (11.31)$$

donde T_0, V_0 son los valores de la temperatura y el volumen para $\mathcal{M} = 0$.

Vamos ahora a discutir el problema en la representación proporcionada por las variables p, $\mathcal{H}$, T, también llamadas **experimentales**. Para ello, transformamos a la ecuación (11.8″) a una forma diferencial en esta representación, calculando explícitamente las diferenciales de U, $\mathcal{M}$ y V en función de p, $\mathcal{H}$ y T. Con base en las ecuaciones de estado y en que U es sólo función de T, obtenemos que para un gas monatómico

$$TdS = \left(\tfrac{5}{2}\,\nu\mathcal{R} + C\frac{\mathcal{H}^2}{T^2}\right) dT - \nu\mathcal{R}\,T\frac{dp}{p} - \mu_0\frac{C}{T}\mathcal{H}\,d\mathcal{H}. \qquad (11.32)$$

Esta ecuación permite estudiar varios casos especiales:

i) Proceso isotérmico. En este proceso el calor transferido entre el sistema y sus alrededores está dado por la expresión

$$TdS = -\,\nu\mathcal{R}\,T\frac{dp}{p} - \frac{\mu_0}{T}\mathcal{H}\,d\mathcal{H}$$

y entre dos estados cualesquiera

$$Q_T = \nu\mathcal{R}\,T\ln\frac{p_i}{p_f} + \frac{\mu_0}{2}\frac{C}{T}(\mathcal{H}_i^2 - \mathcal{H}_f^2).$$

El correspondiente cambio en la entropía es

$$(\Delta S)_T = -\,\nu\mathcal{R}\ln\frac{p_f}{p_i} - \frac{\mu_0}{2}\frac{C}{T^2}(\mathcal{H}_f^2 - \mathcal{H}_i^2).$$

Así pues, si el gas se expande y desmagnetiza isotérmicamente, necesita absorber calor de sus alrededores, es decir, de una fuente a una temperatura T. La entropía disminuye a expensas de su aumento en los alrededores.

ii) Proceso adiabático. En este caso $dS = 0$. Al dividir el miembro derecho de la ecuación (11.32) entre el factor integrante T^{-1}, obtenemos

$$d\left(\tfrac{5}{2}\nu\mathcal{R}\ln T - \frac{b\mathcal{H}^2}{2T^2} - \nu\mathcal{R}\ln p\right) = 0$$

donde $b = \mu_0 C$ y la integral es

$$\ln \frac{T^{3/2}}{p} - \frac{b\mathcal{H}^2}{2\nu\mathcal{R}T^2} = \text{const.}$$

o bien

$$\frac{T^{5/2}}{p} \exp\left[-b\mathcal{H}^2/2\nu\mathcal{R}T^2\right] = \text{const.}$$

Si llamamos T_0 a la temperatura a la cual $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$ y $p = p_0$, tenemos que

$$\frac{p_0}{p}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \exp\left\{-\frac{b}{2\nu\mathcal{R}}\left(\frac{\mathcal{H}^2}{T^2} - \frac{\mathcal{H}_0^2}{T_0^2}\right)\right\} = 1. \qquad (11.33)$$

Si el proceso es además isobárico obtenemos

$$\frac{5}{2}\ln\frac{T}{T_0} = \frac{b}{2\nu\mathcal{R}}\left(\frac{\mathcal{H}^2}{T^2} - \frac{\mathcal{H}_0^2}{T_0^2}\right)$$

y el valor final de $\mathcal{H}$ como función de T y las condiciones iniciales, está dado por

$$\mathcal{H}^2 = T^2\left[\frac{\mathcal{H}_0^2}{T_0^2} + \frac{5\nu\mathcal{R}}{b}\ln\frac{T}{T_0}\right].$$

Para un proceso en el cual $\mathcal{H}_0/T_0 \ll \dfrac{5\nu\mathcal{R}}{b}$ (esto es, a partir de campos muy intensos o temperaturas muy bajas), la temperatura final es aproximadamente proporcional al valor final de $\mathcal{H}$, esto es

$$T \sim T_0\frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}_0}$$

y el comportamiento es, como era de esperarse, análogo al del sólido paramagnético.

Para un proceso adiabático a campo constante, la ecuación (11.35) se reduce a la forma

$$\ln\frac{p_0}{p}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} = \frac{b\mathcal{H}^2}{2\nu\mathcal{R}}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right)$$

que corresponde a la de un proceso adiabático usual en un gas ideal $pT^{\gamma/1-\gamma}$ = const., sólo cuando $\mathcal{H} = 0$.

Por último, si el proceso adiabático también es isotérmico, la presión dependerá del campo $\mathcal{H}$, de acuerdo con la expresión

$$p = p_0 \exp\left\{-\frac{b}{2\nu\mathcal{R}T}(\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_0^2)\right\}$$

de manera que si $\mathcal{H}$ disminuye, p crece exponencialmente para mantener la temperatura constante.

PROBLEMAS

11.1. Escríbanse las relaciones de Maxwell para un sólido paramagnético.

11.2. La ecuación (11.23) puede obtenerse directamente de la ecuación (11.18). Obténgasela y discútanse las condiciones bajo las cuales esto es posible.

11.3. Obténganse todas las relaciones de Maxwell para un gas paramagnético.

11.4.

a) Encontrar $U = U(S, V, \mathcal{M})$ para un gas paramagnético.
b) ¿A qué expresión se reduce (*a*) si $\mathcal{H} = 0$? Discútase el resultado.

11.5.

a) Demuéstrese que $\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,\,p} = 0$, $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{\mathcal{H},\,T} = 0$.
b) Dense los pasos conducentes a la ecuación (11.32).

11.6. Obténgase una deducción alternativa de la ecuación (11.8). Véase Callen, H., *Thermodynamics*, J. Wiley and Sons., Nueva York, Cap. 14, 1960.

12

Termodinámica de la radiación del cuerpo negro

INTRODUCCIÓN

El estudio de la radiación de un cuerpo negro juega un papel muy importante en la física contemporánea. Las propiedades electromagnéticas y termodinámicas de dicha radiación, descubiertas durante las dos últimas décadas del siglo pasado, pusieron en jaque a toda la estructura de la física clásica conocida en esa época. Los descubrimientos que Planck y Einstein realizaron a principios de este siglo, pusieron en evidencia que la densidad espectral de la radiación, que determina la forma en que la energía por unidad de volumen está distribuida como función de la frecuencia a una temperatura prefijada, no puede establecerse a partir de las leyes de la física clásica; asimismo dieron a conocer la necesidad imperiosa que había de modificar las leyes de esta física, a fin de estudiar adecuadamente los fenómenos, tanto radiantes como corpusculares, que ocurren a frecuencias altas, es decir, longitudes de onda pequeñas. De esta necesidad surgió la disciplina hoy conocida como **mecánica cuántica**.

En la bibliografía sobre la mecánica cuántica son pocas las obras científicas, sobre todo a nivel de libros de texto, que presentan de manera coherente cómo surgió esta nueva disciplina de la física moderna. Por otra parte, es vital para el estudiante de física comprender que, contrario a lo que se piensa a menudo, la mecánica cuántica no es un ejercicio de abstracción matemática, sino una herramienta surgida de una necesidad impuesta por la naturaleza misma. Es por ello que en este capítulo presentaremos dentro de las limitaciones de una obra estrictamente fenomenológica, una explicación un tanto exhaustiva de las principales ideas que condujeron al nacimiento de esta nueva concepción mecanicista de la materia y la radiación.

ASPECTOS ÓPTICOS DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

En este capítulo estudiaremos el **calor radiante**, es decir, la radiación electromagnética emitida por cuerpos calientes. Lo anterior no implica que un cuerpo frío no radie, sino que la radiación emitida tiene longitudes de onda contenidas en la parte infrarroja del espectro. En lo sucesivo consideraremos a la radiación dentro de la aproximación de la óptica geométrica, esto es, la longitud de onda de las ondas emitidas es mucho menor que las dimensiones características de los cuerpos involucrados, a modo de poder despreciar los efectos de difracción y dispersión. La unidad de tiempo que emplearemos para medir la energía promedio de estas ondas, será mucho mayor que su periodo, a fin de asegurar la independencia de dicho valor con respecto a las fases de las ondas a un tiempo inicial dado. En otras palabras, el calor radiante puede concebirse como un haz de rayos luminosos al cual se le puede asociar una energía radiante.

Para determinar la intensidad de esta radiación consideramos dos elementos de superficie da y da' muy pequeños comparados con la distancia que los separa. De cada punto del elemento da parte un rayo luminoso que incide en otro punto de da' y recíprocamente; además, por cada punto de dichos elementos pueden pasar un número infinito de rayos. Si estos rayos se propagan en un medio homogéneo e isotrópico, estarán representados por líneas rectas y se propagarán con velocidad constante. Así pues, la energía radiada a través de da' por el elemento da, que supondremos mucho más pequeño que el primero, será igual a

$$K \left| \frac{da da' \cos\theta \cos\theta'}{r^2} \right| dt \qquad (12.1)$$

donde $\cos\theta = \cos(n, r)$; $\cos\theta' = \cos(n', r)$; $\hat{n}$ y $\hat{n}'$ son dos vectores unitarios normales a las superficies (véase la figura 12.1), y K es la energía emitida por unidades de tiempo y de superficie, así como una función de la posición, del tiempo y de la dirección. Si K es constante, ambos elementos radian cantidades iguales de energía, el uno hacia el otro. Al representar por

$$d\Omega = \frac{da' \cos\theta'}{r^2}$$

al ángulo sólido subtendido por da' respecto a da, la ecuación (12.1) se transforma en

$$K\, da d\Omega \cos\theta \, dt \qquad (12.2)$$

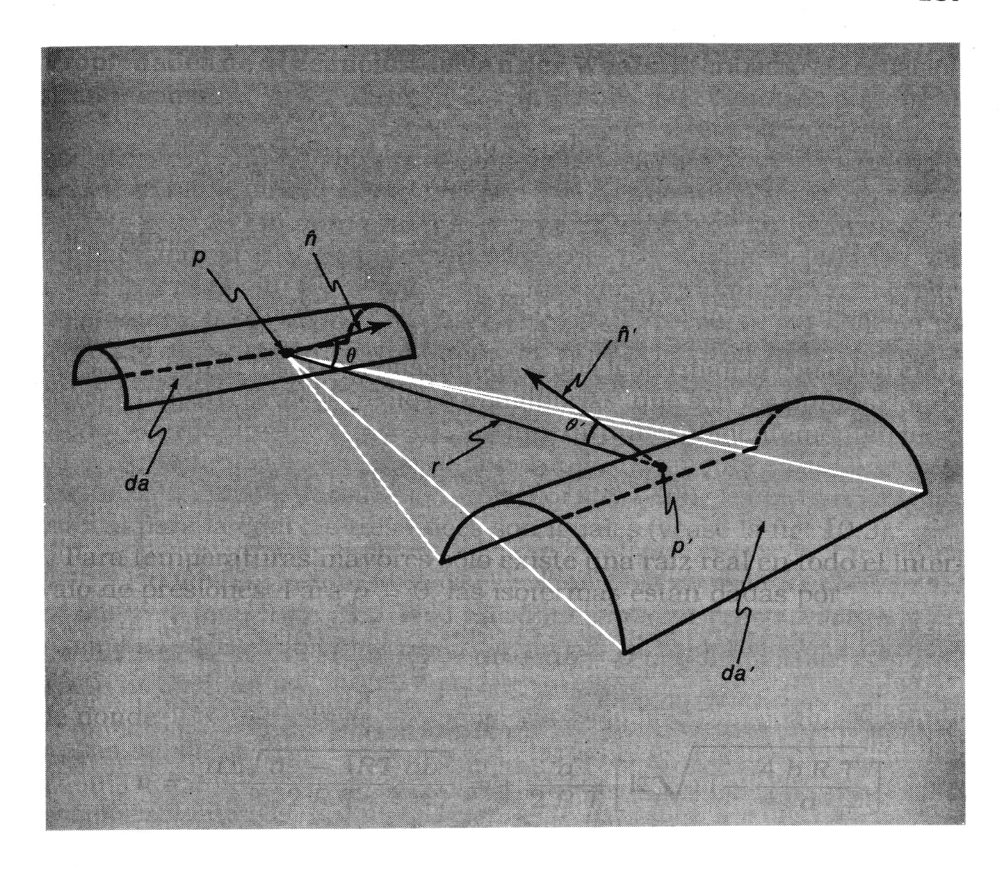


Figura 12.1

Integrando esta ecuación de $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ y $0 \leq \phi \leq 2\pi$, obtenemos la radiación total emitida por *da* hacia un hemisferio, esto es

$$2\pi da dt \int_0^{\pi/2} \cos\theta \operatorname{sen}\theta \, K d\theta$$

pues en general $K = K(\theta,\phi)$. Si K es constante, la radiación total emitida por *da* hacia un hemisferio es

$$\pi K da dt \tag{12.3}$$

En la conceptualización de la radiación bajo las premisas de la óptica geométrica, sólo podemos hablar de radiación en un haz de rayos si éstos *divergen* entre sí, aunque sea dentro de un cono, por pequeño que

éste sea. Lo anterior implica que, en sentido estricto, no hay luz "absolutamente paralela". Por esto es que la segunda ley de la termodinámica tiene importancia en óptica y no en acústica.[1]

Veamos ahora cómo está distribuida la energía en una determinada región del espacio cuando no hay dispersión y la propagación de los rayos ocurre a una velocidad finita c. Sea P un punto del espacio alrededor del cual tomamos un elemento de volumen y u la densidad de energía en dicho punto. Con centro en P tracemos una esfera que sea atravesada por todos los rayos que pasan por P. Si da es un elemento de superficie de dicha esfera, y da' su elemento diametralmente opuesto, $da' >> da$, de acuerdo con la ecuación (12.1) la energía emitida por da que pasa por P es igual a

$$K\frac{dada'}{r^2}dt$$

ya que $\hat{n}$ y $\hat{n}'$ son colineales y r es el radio de la esfera.

Cuando esta energía llega al elemento de volumen que rodea a P, llena el espacio de un paralelepípedo de base da', altura cdt y volumen $cdt \cdot da'$ (véase la fig. 12.2). Entonces, la densidad de energía es igual a

$$K\frac{dada'}{r^2}dt\frac{1}{cdtda'} = \frac{K}{c}d\Omega$$

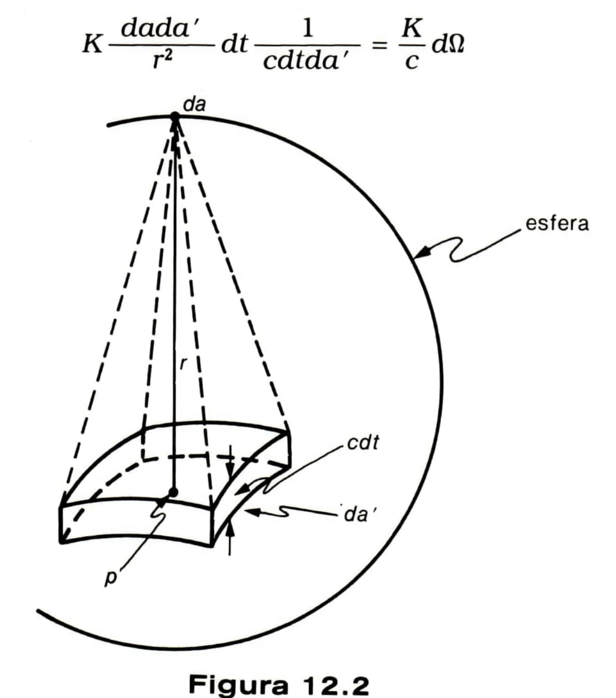


Figura 12.2

[1]Planck, M. *Theory of Heat*, Mac Millan Co., Nueva York, parte III, cap. 1, 1949.

Al integrar todas las direcciones espaciales y suponer que K es constante, obtenemos

$$u = \frac{4\pi}{c} K \tag{12.4}$$

que establece una relación entre u y K para un medio isotrópico y homogéneo.

La última característica de un rayo, además de su intensidad, dirección y frecuencia, es su polarización. Si descomponemos espectralmente a K en sus dos componentes $K(\nu)$ y $K'(\nu)$ a lo largo de dos planos de vibración perpendiculares entre sí, tenemos que

$$K = \int_0^\infty \left[K(\nu) + K'(\nu)\right] d\nu \tag{12.5}$$

donde $K(\nu)$ es una función finita de la posición, el tiempo, la dirección y la frecuencia. Si no hay polarización, $K(\nu) = K'(\nu)$ y

$$K = 2 \int_0^\infty K(\nu) d\nu \tag{12.6}$$

Por otra parte, la descomposición espectral de u nos permite escribir que

$$u = \int_0^\infty u(\nu) d\nu \tag{12.7}$$

donde u(ν), la "densidad espectral de la radiación", es la densidad de energía en un intervalo $d\nu$ de frecuencias. De las ecuaciones (12.4), (12.6) y (12.7) obtenemos que para un medio isotrópico y homogéneo

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c} K(\nu) \tag{12.8}$$

ecuación sumamente importante en toda la teoría de la radiación del cuerpo negro.

LA RADIACIÓN COMO SISTEMA TERMODINÁMICO. LEYES DE KIRCHHOFF Y STEFAN

En este apartado analizaremos la radiación en equilibrio a una cierta temperatura T. Para ello imaginemos una caja cuyas paredes se mantienen a una temperatura constante T, de manera que la radiación en el interior está en equilibrio con las paredes y, por tanto, a la misma tem-

peratura. Como esto ocurre para todo elemento de volumen dentro de la caja, la radiación es homogénea en el interior de ésta. Si abrimos un pequeño agujero en la caja sin perturbar el equilibrio, podemos examinar la radiación en el interior. Por otra parte, la radiación externa que entre a la caja por dicho agujero será totalmente absorbida por las paredes mediante varias reflexiones sucesivas. En este sentido, la radiación se comporta en el interior como si las paredes fuesen negras, es decir, absorbedoras perfectas, motivo por el cual la radiación que sale del interior de la caja por el agujero, se llama **radiación del cuerpo negro**.

Así pues en el interior de la caja un observador percibirá la misma luminosidad en cada punto y en cualquier dirección; con un prisma de Nicol verificaría que la radiación no está polarizada, y si varía la temperatura T sólo notaría una variación en la intensidad y en el color.

La primera ley de Kirchhoff, mostrada por él en 1859 mediante métodos sofisticados, [2] establece que tanto u como $u(\nu)$ son funciones solamente de la temperatura T y no de las paredes; es decir es independiente de los mecanismos particulares por los que la radiación se emite y es absorbida por las paredes. Para demostrar esta ley consideremos dos cavidades de naturaleza diferente A y B unidas por un pequeño "filtro óptico"; esto es, un tubo que es opaco a todas las frecuencias, excepto a aquellas comprendidas en el intervalo dado $d\nu$ (véase la figura 12.3). Si $u_A(\nu) > u_B(\nu)$ se produce un flujo de energía de la caja A a la caja B y la temperatura de esta última aumenta creando una diferencia de temperaturas "espontáneamente". Este proceso es contrario al enunciado de Clausius de la segunda ley, por lo cual

$$u_A(\nu,T) = u_B(\nu,T) = u(\nu,T) \tag{12.9}$$

donde $u(\nu,T)$ es una función universal de ν y T, pues A y B son arbitrarias.

Con base en la ecuación (12.7) $u(T)$ también es una función universal de la temperatura y la energía total $U = Vu(T)$, donde V es el volumen de la caja, es una función unívocamente determinada de V y T. Por ello, la radiación de un cuerpo negro es un sistema termodinámico definido.

Una extensión inmediata de la ley de Kirchhoff expresada por la ecuación (12.9), se puede obtener fácilmente a partir de los resultados deducidos en la sección anterior. En efecto, si definimos la **absorptancia** o poder absorbente de una superficie como la fracción de la energía incidente que se convierte en calor y la denotamos por A, la energía sustraída a la radiación en equilibrio es

[2] Véase M. Planck, *loc. cit.*, cap. II. La demostración aquí vertida se debe a P. Pringsheim.

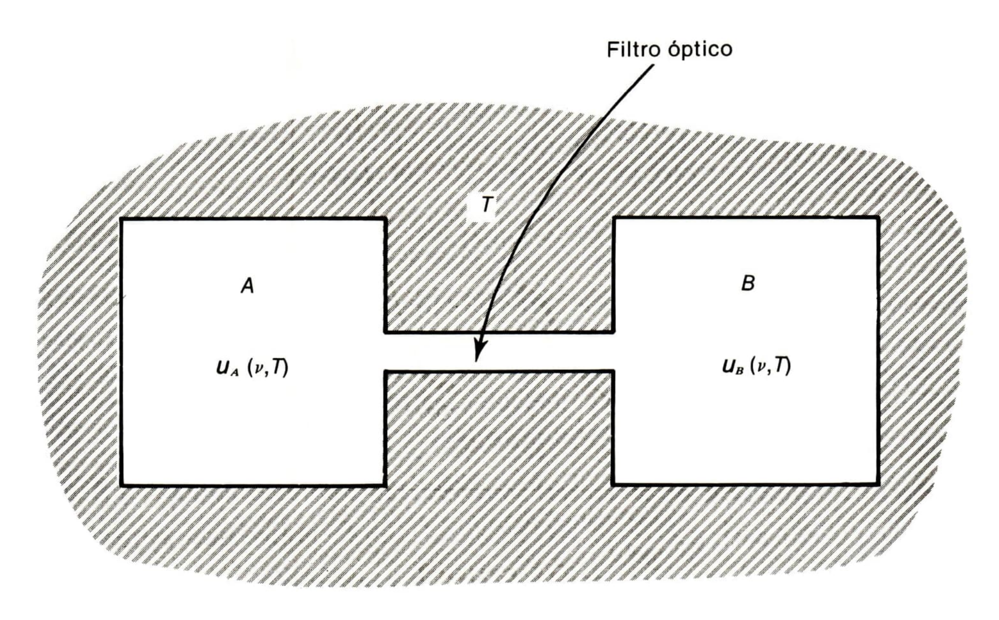


Figura 12.3

$$AK(\nu,T)$$

donde $K(\nu,T)$, de acuerdo con las ecuaciones (12.8) y (12.9), también es una función universal de ν y T. Pero, en equilibrio, esta energía debe estar compensada por la energía emitida por la pared, es decir, por la emisividad de la pared. Si denotamos a ésta como

$$E = AK(\nu,T) \tag{12.10}$$

el cociente de la emisividad y la absorptividad es una función *independiente* de la naturaleza del cuerpo. Ahora bien, si $A = 1$, que es la definición de un cuerpo negro

$$E = K(\nu,T)$$

La ecuación (12.10), obtenida por Kirchhoff, es de suma importancia en la teoría de la iluminación. Un tratamiento más exhaustivo de este tema se encuentra en la obra citada de M. Planck.

El siguiente avance sustancial en el estudio de la radiación electromagnética se debió a un hecho accidental. En 1879 el físico J. Stefan estaba involucrado en la medición de emisividades en metales cuando encontró que la emisividad del Pt a 1 473°K es aproximadamente 11.7

veces mayor que a 798°K (hoy sabemos que es 18.6 veces mayor). Este autor encontró que $\left(\frac{1\,473}{798}\right)^4 \cong 11.7$ y concluyó que la emisividad de un metal es proporcional a T^4. Para la radiación del cuerpo negro, mediante las ecuaciones (12.8), (12.9) y (12.10), se obtiene

$$u(T) = \text{const. } T^4 \tag{12.11}$$

donde la constante se conoce como la constante de Stefan.

Las implicaciones termodinámicas de esta relación fueron hábilmente explotadas por L. Boltzmann. Debido a que la radiación electromagnética en el vacío transporta energía originada de acuerdo con la electrodinámica, por el vector de Poynting $\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0}(\mathbf{E}\times\mathbf{B})$ y que $|\mathbf{S}| = \frac{|K|}{c}$ en la aproximación de la óptica geométrica, podemos asociar a dicha relación un ímpetu $\mathbf{g} = \frac{1}{c^2}\vec{S}$. Así pues, al incidir sobre una superficie, real o imaginaria, la radiación produce una presión cuyo valor es fácil de obtener en medios homogéneos e isotrópicos. En efecto, consideremos un área de 1 cm² cuya normal forma un ángulo θ con la directriz de un ángulo sólido $d\,\Omega$. La cantidad de radiación que incide sobre esta área es, por la ecuación (12.2)

$$d\,\Omega\, K dt \cos\theta$$

por lo tanto, el ímpetu transferido a dicha superficie es

$$\frac{2K}{c}\, dt\, d\,\Omega \cos^2\theta$$

puesto que $|\mathbf{g}| = \frac{K}{c}$. Como la presión es el cambio del ímpetu por unidades de tiempo y de superficie, con base en $d\,\Omega = \text{sen}\,\theta d\theta d\phi$ y la ecuación (12.4)

$$p = 2K \int_0^{2\pi} d\,\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \,\text{sen}\,\theta d\theta = \frac{u}{3} \tag{12.12}$$

esto es, la presión de la radiación es igual a un tercio de la densidad de energía $u\,(T)$. Nótese que a diferencia de un gas ideal, la presión de la radiación es una función de la temperatura, independiente del volumen.

Consideremos una cavidad cilíndrica provista de un pistón movible, con radiación de cuerpo negro a la temperatura T. Si desplazamos el pistón cuasi-estática y reversiblemente por una cantidad dV, el trabajo efectuado sobre el pistón es, según la ecuación (12.12)

$$d'W_{rev} = pdV = \frac{1}{3}u(T)dV$$

De acuerdo con la ecuación (8.10) el cambio en la entropía será

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{1}{T}\, d\left[u(T)V\right] + \frac{1}{3}\frac{u(T)}{T}dV$$

donde $U = u(T)V$. Entonces

$$dS = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}dT + \frac{4}{3}\frac{u}{T}dV$$

y como dS debe ser una diferencial exacta

$$\frac{4}{3}\frac{d}{dT}\left[\frac{u(T)}{T}\right] = \frac{1}{T}\frac{du}{dT}$$

o bien

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T}$$

cuya solución es

$$u = aT^4 \tag{12.13}$$

donde a es una constante. La ecuación (12.13) es la ecuación de Stefan-Boltzmann, pues este último autor obtuvo dicha deducción termodinámica.

De acuerdo con la ecuación (12.4) la emisividad total de una superficie negra está dada por

$$K = \frac{ca}{4\pi}T^4 \equiv \sigma T^4 \tag{12.14}$$

donde σ puede determinarse experimentalmente.

Si ahora sustituimos la ecuación (12.13) en la expresión para dS e integramos, obtenemos que la densidad de entropía es proporcional a T^3

$$s \equiv \frac{S}{V} = \frac{4}{3}aT^3 \tag{12.15}$$

lo cual también implica que en el plano T-V las isentrópicas de la radiación obedecen a la ecuación

$$T^3V = \text{const.} \tag{12.16}$$

Al comparar este resultado con el obtenido para un gas ideal con C_v

constante [confróntese la ecuación (6.24)] vemos que en la radiación un proceso adiabático corresponde a uno igual para un gas ideal cuyo valor de $\gamma = \frac{4}{3}$.*

TEORÍA DE LA DENSIDAD ESPECTRAL. ECUACIONES DE WIEN Y DE PLANCK

Hasta 1884, año en que Boltzmann dedujo la ecuación de Stefan, nada se había dicho con respecto a la forma de la densidad espectral de la radiación del cuerpo negro. Aunque se sabía que a diferentes temperaturas la forma cualitativa de las curvas es como se exhibe en la figura 12.4 y que el área bajo cada una de ellas debe ser proporcional a T^4

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu,T)d\nu = aT^4$$

no se había propuesto ningún modelo satisfactorio para $u(\nu,T)$. Es más, dicho modelo, de acuerdo con los resultados de Kirchhoff, sólo puede depender de la validez general de las leyes de la termodinámica y de la electrodinámica y no de algún accidente particular de la materia. En 1893, W. Wien dio el primer paso significativo en esta dirección al establecer la forma general que debe tener dicha función $u(\nu,T)$.

Para deducir la fórmula de Wien vamos a considerar una cavidad esférica de radio r con paredes opacas y elásticas que le permitan expandirse o contraerse libremente; además, dicha cavidad está en equilibrio térmico con sus alrededores a la temperatura T (véase la figura 12.5).

Si realizamos una expansión súbita (adiabática) sin que haya intercambio de calor, a una velocidad v, por la ecuación (12.16) la temperatu-

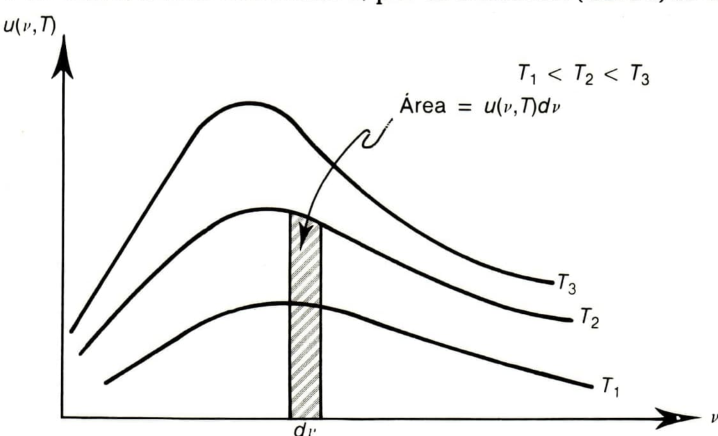


Figura 12.4. Distribución espectral de la radiación del cuerpo negro

* Ver sin embargo el artículo "The specific heat puzzle in black body radiation; L. García-Colín y R.F. Rodríguez Eur. J. Phys. (UK) 10,214 (1989).

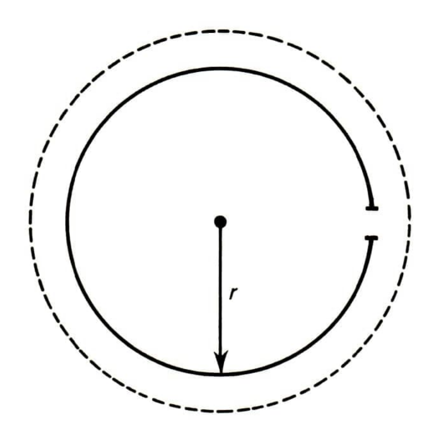


Figura 12.5

ra disminuye al incrementar el volumen de la cavidad hasta un nuevo valor V'. Durante este proceso las ondas electromagnéticas que inciden sobre las paredes de la cavidad, sufren un cambio en la frecuencia debido al efecto Doppler.

Para un observador fijo en el centro de la cavidad, la frecuencia de las ondas que se propagan en dirección normal a las paredes de la cavidad será ν', donde

$$\nu' = \nu\left(1 \pm \frac{v}{c}\right)$$

donde el signo + corresponde a ondas reflejadas y — a ondas incidentes.

De esta manera la variación total en la frecuencia para ondas será

$$\Delta \nu = -\frac{2v}{c}\nu$$

Si la dirección de propagación forma un ángulo θ con la normal (incidencia oblicua), ésta expresión se transforma en

$$\Delta \nu = -\frac{2v}{c}\nu \cos \theta$$

Por otra parte, entre dos reflexiones sucesivas la onda recorre una distancia igual a $2r \cos \theta$ (véase la figura 12.6). Entonces el número de reflexiones por segundo será igual a $c\,(2r\cos\theta)^{-1}$. Como para cada reflexión la frecuencia cambia por $\Delta \nu$, el cambio en la frecuencia por segundo será

$$\Delta \nu = \frac{-2v\nu\cos\theta}{c}\frac{c}{2r\cos\theta} = -\frac{\nu v}{r}$$

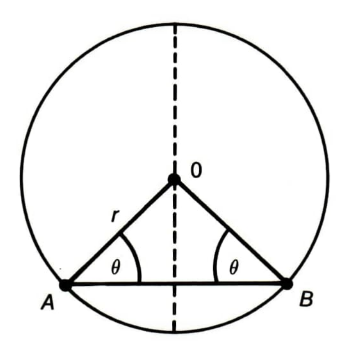


Figura 12.6

o sea

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{v}{r} = -\frac{\Delta r}{r} \tag{12.17}$$

donde Δr es la distancia recorrida en un segundo.

Si el volumen de la cavidad es igual $\frac{4}{3}\pi r^3$, la ecuación (12.16) establece que para la expansión adiabática $(Tr)^3 =$ const., o bien que Tr = const. Al combinar este resultado con la ecuación (12.17), obtenemos

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta\nu}{\nu}$$

y si el proceso es infinitesimal, por integración directa se obtiene

$$\frac{T}{\nu} = \text{const.} \qquad \text{o bien} \qquad T\lambda = \text{const.} \tag{12.18}$$

El producto de la temperatura de la cavidad por la longitud de onda de la radiación, se mantiene constante en una expansión adiabática.

Para calcular la densidad espectral de energía, suponemos que solamente la radiación contenida en el intervalo $d\nu$ es sometida al proceso de expansión. Como $d'Q = 0$, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica y la ecuación (12.12), tenemos que, para una variación Δ

$$\frac{1}{3} u(\nu,T)\, d\nu\, \Delta V = -\Delta\left[u(\nu,T)\, d\nu V\right]$$

y efectuando las operaciones, se transforma en

$$\frac{4}{3} u(\nu,T)\, d\nu\, \Delta V = -V\Delta\left[u(\nu,T)\, d\nu\right]$$

que también puede escribirse como

$$\frac{4}{3}\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{u(\nu,T)d\nu}\left[d\nu\,\Delta\, u\,(\nu,T) + u\,(\nu,T)\,\Delta\,\nu\right]$$

Si $\frac{\Delta(d\nu)}{d\nu} = \frac{\Delta\nu}{\nu}$, esto es, el cambio unitario en ν es igual al cambio unitario en $d\nu$ durante dicha expansión, obtenemos

$$-\frac{4}{3}\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta u(\nu,T)}{u(\nu,T)} + \frac{\Delta\nu}{\nu} \tag{12.19}$$

Al combinar las ecuaciones (12.16) y (12.18) vemos que $\Delta\nu^3 = \text{const.}$, lo cual permite simplificar la ecuación (12.19) a la forma

$$\frac{\Delta u(\nu,T)}{u(\nu,T)} = 3\frac{\Delta\nu}{\nu}$$

y si tomamos el límite cuando el proceso es infinitesimal e integramos, obtenemos

$$u(\nu,T)d\nu = \text{const. } \nu^3 d\nu$$

Finalmente, la ecuación (12.18) establece que para este proceso la constante de integración tiene que ser una función indeterminada de ν/T, lo cual es consistente con la ley de Kirchhoff que requiere que $u(\nu,T)$ sea una función universal de ν y T. Al representar esta función como $f(\nu/T)$, tenemos

$$u(\nu,T)d\nu = f(\nu/T)\nu^3 d\nu \tag{12.20}$$

que es la célebre ecuación de Wien. Como $|d\nu| = c\lambda^{-2}|d\lambda|$ esta ecuación también puede escribirse de la siguiente manera

$$u(\lambda,T)\,|d\lambda| = \frac{c^4}{\lambda^5}f(\lambda T)\,|d\lambda| \tag{12.21}$$

Es importante señalar que la ecuación (12.20) es consistente con la ecuación de Stefan-Boltzmann. En efecto, si $x = \nu/T$ e integramos, obtenemos

$$u(T) = T^4\int_0^\infty x^3 f(x)dx = aT^4$$

aunque la constante a queda aún indeterminada.

Mediante la ecuación de Wien también se puede obtener el bien conocido **efecto de desplazamiento**: el máximo de una curva de la densidad espectral de energía a una temperatura dada, corresponde a una longitud de onda λ_{max}, tal que

$$\lambda_{max} T = \text{const.}$$

esto es, a medida que T aumenta el máximo de la curva, se desplaza hacia el ultravioleta. En efecto, si a partir de la ecuación (12.21) calculamos el valor de λ_{max}

$$\left(\frac{du\ (\lambda, T)}{d\lambda}\right)_{\lambda\ max} = 0 = \frac{c^4}{\lambda^5}\left\{-\frac{5f\ (\lambda T)}{\lambda} + Tf'(\lambda T)\right\}$$

que implica

$$\frac{d\ln f\ (\lambda T)}{d(\lambda T)} = \frac{5}{\lambda T}$$

con base en la ecuación (12.18), después de integrar, obtenemos

$$f(\lambda_{max} T) = (\lambda_{max} T)^5 = \text{const.}$$

o

$$\lambda_{max} T = w \qquad (12.22)$$

donde w es la constante de Wien, cuyo valor experimental, de acuerdo con mediciones recientes, es de $w = 0.294$ cm$K$.

Los resultados aquí obtenidos merecen algunos comentarios adicionales. El primero y más pertinente concierne a la función $f\ (\nu/T)$ que aparece en la ecuación (12.20).

Debido al trabajo de Kirchhoff, Boltzmann y Wien, a fines del siglo pasado se consideraba que la forma estructural de la función era un verdadero reto a la física clásica, pues sólo podía depender de las leyes de la electrodinámica y de la termodinámica. Por ello subrayamos que esta función es una función *universal* de ν y T (véanse los problemas 12.5 y 12.6). Sin embargo, hasta 1895 no se había obtenido un resultado convincente de la misma.

Al respecto Wien propuso que

$$f\ (\nu/T) = \alpha e^{-\beta\nu/T}$$

basándose en argumentos un tanto artificiales, prestados de la teoría cinética de los gases.[3] El mérito de esta proposición radicó en que la fórmula resultante

$$u(\nu,T)d\nu = \propto \nu^3 e^{-\beta\nu/T} d\nu \qquad (12.23)$$

concordaba satisfactoriamente con los datos experimentales.

Esto nos conduce al segundo comentario, no menos importante que el anterior. Aun cuando teóricamente se habían encontrado dificultades para proporcionar la forma de $f(\nu/T)$, de manera experimental se habían logrado resultados sorprendentes. En efecto, a fines del siglo pasado en una serie de experimentos largos y laboriosos Paschen (1897) y Wanner (1899) estudiaron todo el espectro de frecuencias visibles y obtuvieron temperaturas hasta de 4 000°C, con las cuales la ecuación (12.23) estaba de acuerdo. Sin embargo, en esos años se desarrollaron técnicas más depuradas de medición que permitieron a Lummer y Pringsheim y a Rubens y Kurlbaum (1900-1901) analizar el dominio de las frecuencias muy bajas y demostrar con toda claridad que en dicho dominio la fórmula (12.23) era poco satisfactoria. Así pues, la determinación de la forma correcta de $f(\nu/T)$ cobraba nueva importancia.

Cuando la fórmula de Wien no era aplicable para frecuencias muy bajas, se recurría a una ecuación que concordaba satisfactoriamente con el experimento: la ecuación de Rayleigh-Jeans, que fue deducida por Rayleigh con base en el siguiente argumento: cuando la radiación electromagnética, que es ondulatoria por naturaleza, está encerrada en una cavidad, sólo puede oscilar en los llamados modos normales de oscilación, como la cuerda de una guitarra o la membrana de un tambor. Si el volumen de la cavidad es V se puede demostrar, por lo menos para un cubo ($V = l^3$, l = long. de cada lado), que la distribución de estos modos en función de la frecuencia, esto es, el número de modos comprendidos entre ν y $\nu + d\nu$ es igual a (véase el problema 12.7)

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu$$

El argumento de Rayleigh consiste en suponer que los radiadores se pueden representar mediante osciladores armónicos, y su densidad espectral debe ser igual al número de modos de vibración en un intervalo $d\nu$ multiplicado por la energía promedio de cada modo. Como esta

[3]Para mayores detalles consultar *La naturaleza estadística de la teoría de los cuantos*, por L. García-Colín, Colección CBI; UAM- Iztapalapa, México, 1987.

energía era igual kT por el llamado teorema de equipartición de la teoría cinética de los gases, Rayleigh obtuvo que

$$u(\nu,T)d\nu = \text{const.} \frac{\nu^2}{c^3} kT$$

donde k es la constante de Boltzmann. El factor numérico que aparece en esta ecuación no fue correctamente obtenido por Rayleigh; en 1905 Jeans demostró que su valor es de 8π. Entonces, la fórmula de Rayleigh-Jeans es

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \qquad (12.24)$$

que debe compararse con el resultado del problema 12.5.

En resumen, a principios del presente siglo había dos formas para enunciar $f(\nu/T)$, la de Wien representada por la ecuación (12.23) que concordaba con los resultados obtenidos en el intervalo de frecuencias altas, hasta las visibles, y $f(\nu/T) = T/\nu$ mediante la cual se obtiene la ecuación (12.24) que concordaba con el experimento referido a longitudes de onda grandes.

Max Planck se había interesado en el problema de la radiación unos cuantos años antes del inicio del siglo XX. Este no es el lugar apropiado para exponer de manera exhaustiva los motivos de tal interés[4], pero sí es importante señalar que él buscaba una fundamentación microscópica de la segunda ley de la termodinámica, que no requiriese de los aspectos mecánico-probabilísticos utilizados por Boltzmann con el mismo fin unos años antes. Así, en 1895 Planck inició una serie de trabajos que culminaron en un modelo para estudiar las propiedades de la radiación del cuerpo negro. Con base en los resultados obtenidos por Kirchhoff, que, insistimos, requieren que la validez de las leyes de Stefan-Boltzmann y de Wien no dependan de la naturaleza del sistema empleado para describir la interacción entre la materia y la radiación, y son responsables de los mecanismos de absorción y emisión de radiación por las paredes de la cavidad, Planck propuso introducir al campo radiativo un oscilador lineal cargado que respondiese a la acción del campo eléctrico, a fin de representar el amortiguamiento de la radiación inherente en el mecanismo de absorción. En la siguiente exposición consideraremos que el campo eléctrico y el desplazamiento del oscilador son colineales, lo cual no representa limitación alguna al modelo propuesto dada la isotropía y homogeneidad del sistema.

[4]Véase L. García-Colín, *La naturaleza estadística de la teoría de los cuantos*, loc. cit.

En ausencia del campo eléctrico y por conservación de la energía, si denotamos por $w_0 \equiv 2\pi\nu_0$ la frecuencia natural de la oscilación, el oscilador satisface la ecuación de movimiento[5]

$$\ddot{x} + w_0^2 x = 0$$

En presencia de la radiación, si suponemos que el amortiguamiento de las oscilaciones es proporcional a $\dot{x}$, esta ecuación se modifica de la siguiente manera

$$\ddot{x} + 2\varrho\dot{x} + w_0^2 x = \frac{e}{m} E_x$$

donde 2ϱ es el coeficiente del amortiguamiento, e la carga y m la masa del oscilador. Obviamente, E_x es el componente del campo eléctrico en la dirección x. Si este campo oscila con una frecuencia w, de manera que $eE_x = C_w \text{sen} wt$, donde C_w es la amplitud a esa frecuencia

$$m\,(\dot{x} + 2\varrho\dot{x}, + w_0^2 x) = C_w \text{sen} wt \quad (12.25)$$

y por el principio de superposición tendremos que sumar, todas las contribuciones de diferentes w's.[6]

Como puede verificarse fácilmente, la solución más general de esta ecuación diferencial puede escribirse como

$$x = D_w \,\text{sen}\,(wt + \delta) \quad (12.26)$$

donde

$$D_w = \frac{C_w}{m} \left\{ (w^2 - w_0^2)^2 + 4\,\varrho^2 w^2 \right\}^{-1/2} \quad (12.27a)$$

y

$$\tan\delta = \frac{-2\varrho w}{w_0^2 - w^2} \quad (12.27b)$$

De acuerdo con la teoría electromagnética clásica, toda carga acelerada linealmente está sometida a una fuerza de amortiguamiento igual a

---

[5] $\ddot{x} = \dfrac{d^2x}{dt^2}$

[6] Hay que recordar que $E_x(t) = Re \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_w e^{iwt} dw$

$$|\mathbf{F}_a| = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}\dddot{x} = -2m\varrho\dot{x}$$

cuya última igualdad tiene su origen en la hipótesis arriba mencionada [confróntese la ecuación (12.25)].

Como por (12.26) $\dddot{x} = -w^2\dot{x}$, para el coeficiente de amortiguamiento ϱ obtenemos

$$\varrho = \frac{1}{12\pi}\frac{e^2}{m\epsilon_0 c^3}w^2 \equiv \sigma w^2 \tag{12.28}$$

Con estos resultados podemos calcular la energía del oscilador. Para la energía cinética E_c y la potencial E_p tenemos que, respectivamente

$$E_c = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{m}{2}D_w^2 w^2\cos^2(wt+\delta)$$

$$E_p = \frac{1}{2}w_0^2 x^2 = \frac{m}{2}D_w^2 w_0^2 \text{sen}^2(wt+\delta)$$

Si definimos $\langle E_w \rangle$ como el valor promedio de la energía total E_c + E_p sobre un periodo del oscilador a la frecuencia w, es decir

$$\langle E_w \rangle = \frac{1}{T}\int_t^{t+T} E_w(t)\,dt \tag{12.29}$$

donde $T \equiv \nu^{-1}$, y recordamos que

$$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} \begin{Bmatrix}\cos^2\\ \text{sen}^2\end{Bmatrix}(wt+\delta)\,dt = \frac{1}{2}$$

obtenemos que mediante la ecuación (12.27*a*)

$$\langle E_w \rangle = \frac{C_w^2}{4m}\frac{w^2 + w_0^2}{(w^2 - w_0^2)^2 + 4\varrho^2 w^2} \tag{12.30}$$

Finalmente, para la energía promedio total

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty \langle E_w \rangle\, dw = \frac{1}{4m}\int_0^\infty \frac{C_w^2\,(w^2 + w_0^2)\,dw}{(w^2 - w_0^2)^2 + 4\varrho^2 w^2}$$

cuya integración, en general es complicada, sobre todo si no se conoce la dependencia explícita de C_w con w. Sin embargo, su evaluación se simplifica pues el integrando tiene un valor máximo muy agudo en w

$= w_0$ pues $\varrho^2 w^2$ es muy pequeño. Esto nos permite aproximar C_w por C_{w_0}, hacer $(w^2 - w_0^2) = (w + w_0)(w - w_0) \cong 2\, w_0\,(w - w_0)$ y obtener

$$\langle E \rangle \simeq \frac{w_0^2}{2m} \int_0^\infty \frac{dw}{(2w_0)^2\,(w - w_0)^2 + 4\sigma^2 w_0^6}\, C_{w_0}^2$$

$$= \frac{C_{w_0}^2}{8m} \int_0^\infty \frac{dw}{(w - w_0)^2 + (\sigma w_0^2)^2}$$

Al cambiar la variable $x = w - w_0/\sigma w_0^2$, considerar que $-1/\sigma w_0 \cong -\infty$ y recordar que,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1 + x^2} = \pi$$

obtenemos

$$\langle E \rangle = \frac{C_{w_0}^2}{8\pi m}\ \frac{1}{\sigma w_0^2} \qquad (12.31)$$

Así pues, para obtener el valor de $\langle E \rangle$ sólo falta determinar $C_{w_0}^2$ en términos de la energía del cuerpo negro. Este paso fue crucial para Planck pues, contrario a sus deseos, utilizó un razonamiento estadístico ajeno a la naturaleza de la electrodinámica clásica.

En efecto, la densidad de energía del campo electromagnético está dada por

$$u = \frac{\epsilon_0}{2} E^2 + \frac{1}{2\mu_0} H^2$$

y para ondas planas

$$\frac{E}{H} = c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$$

entonces

$$u = \epsilon_0 E^2 = \epsilon_0 \,(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2).$$

Por otra parte

$$eE_x(w_0) = C_{w_0} \operatorname{sen} w_0 t$$

entonces

$$e^2 \langle E_x^2(w_0) \rangle = \frac{1}{2} C_{w_0}^2$$

y

$$C^2_{w_0} = 2e^2 \ \langle E^2_x(w_0)\rangle \qquad (12.32)$$

Para relacionar $C^2_{w_0}$ con u es necesario sumar todas las contribuciones de las frecuencias $0 \leq w \leq \infty$ presentes en la radiación, a fin de obtener los valores de E^2_x, E^2_y, etc. Ahora bien, este problema es sumamente complicado; sin embargo, por la isotropía y homogeneidad del sistema es razonable *suponer* que los valores promedio de las amplitudes del campo eléctrico para cada frecuencia, son iguales entre sí, por lo que

$$\langle E^2_x(w_0)\rangle = \langle E^2_y(w_0)\rangle = \langle E^2_z(w_0)\rangle = \frac{1}{3} \langle E^2(w_0)\rangle$$

y consecuentemente

$$u(w_0,T) = \epsilon_0 \ \langle E^2(w_0)\rangle \qquad (12.33)$$

para, *toda* frecuencia w_0.

Como $u(w,T) = \dfrac{1}{2\pi} u(\nu,T)$, mediante las ecuaciones (12,32) y (12.33) obtenemos

$$C^2_\nu = \frac{1}{3\pi}\frac{e^2}{\epsilon_0} u(\nu,T)$$

Si combinamos este resultado con la ecuación (12.31) y sustituimos el valor de σ dado en la ecuación (12.28), desaparecen todas las cantidades que caracterizan al sistema como ϵ_0, e, m.
Entonces

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \ \langle E\rangle \qquad (12.34)$$

uno de los resultados más espectaculares de la teoría de la radiación.

El lector sagaz habrá percibido que la ecuación (12.34) es una demostración formal del argumento empleado por Rayleigh para deducir su fórmula, ecuación (12.24). Sin embargo, los alcances de la primera ecuación trascienden este planteamiento. Antes de proseguir con esta discusión recordemos que Planck pretendía obtener, a partir de la ecuación (12.34), una expresión para la entropía de los osciladores que por estar en equilibrio con la radiación implicaba la entropía de esta última.

Para un proceso reversible en que la energía interna U varía (por ejemplo, variando T) sin realizar trabajo externo, la segunda ley establece

que $dU = TdS$. Entonces, si fuese posible obtener U de la ecuación (12.34), se podría calcular la entropía. En sí el problema aunque aparentemente simple no lo es tanto. De acuerdo con la teoría cinética clásica, la energía interna de los osciladores del sistema es igual a la energía promedio de cada oscilador respecto a una distribución de los osciladores característica del equilibrio, por el número de ellos. Si $\overline{E}$ representa este promedio, $U = N\overline{E}$. Pero, de acuerdo con la ecuación (12.34) $u\,(\nu,T)$ está asociada a una energía E promediada *en el tiempo* y no es de ninguna manera obvio que ambos promedios sean iguales, es decir, que $\overline{E} = \langle E \rangle$ [confróntese la ecuación (12.29)]. Esta igualdad constituye la hipótesis fundamental de la mecánica estadística conocida como **hipótesis ergódica**, desconocida en su amplitud actual en ese entonces. Para poder usar la ecuación (12.34) a fin de dar un valor a U, Planck tuvo que emplear razonamientos largos y laboriosos.[7]

Después de esta "justificación" la ecuación (12.34) se puede rescribir de la siguiente manera

$$u\,(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\overline{E} \tag{12.35}$$

y en esta forma usar que $Tds = dU = d\,(N\overline{E})$. Si ahora definimos $s\,(\nu,T)$ como la entropía por unidad de volumen de la radiación en equilibrio a la temperatura T y en el intervalo de frecuencias $d\nu$, por la aditividad de las funciones U y S, obtenemos.

$$ds\,(\nu,T) = \frac{1}{T}du\,(\nu,T) \tag{12.36}$$

donde $u\,(\nu,T)$ está dada por la ecuación (12.35). Este razonamiento le permitió a Planck obtener su celebrada fórmula.

En 1900 F. Kurlbaum y H. Rubens publicaron un trabajo experimental, actualmente considerado como un clásico, en el cual se comprobó que la ley de Wien no se cumplía en el infrarrojo ($\lambda = 30\text{-}60\mu m$ y $T = 200\text{-}1500\,^\circ C$). Parece ser que por medio de Rubens, Planck conoció estos resultados antes de su publicación y preparó un comentario al trabajo que presentaría Kurlbaum ante la Academia de Ciencias Alemana el 19 de octubre de ese año. El razonamiento de Planck pretendía demostrar la validez de la segunda ley de la termodinámica, en la cual, como digno discípulo de Clausius, creía fervientemente. Asimismo sabía que mediante la ecuación de Wien se obtenían buenos resultados en el espectro visible. Por lo tanto, con base en las ecuaciones (12.35) y

[7] M. Planck, *The Theory of Heat Radiation*, Dover Publications, N. Y., 1959, secs. 91-93, 135-137, 144-147.

(12.23) para $u(\nu,T)$ demostró que la energía promedio por oscilador sería igual a

$$\overline{E} = \frac{\alpha\,\nu}{8\pi}\,e^{-\beta\nu/T} \tag{12.37}$$

y como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \overline{E}}\right)_V = \frac{1}{T}$$

al despejar $\frac{1}{T}$ de la ecuación (12.37) se obtiene

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \overline{E}}\right)_V = -\frac{1}{\beta\nu}\ln\frac{\overline{E}}{A}$$

donde $A = \frac{\alpha}{8\pi}$. De aquí, se tiene que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \overline{E}^2}\right)_V = -\frac{1}{\beta\nu\overline{E}} \leq 0 \tag{12.38}$$

ya que β, ν y $\overline{E}$ son positivos. Esta ecuación establece que el equilibrio termodinámico es estable (véase el capítulo 14.).

Por otra parte, de la fórmula de Rayleigh-Jeans, válida en el extremo opuesto del espectro, tenemos que $\overline{E}=kT$ donde k es la constante de Boltzmann y por lo tanto

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \overline{E}^2}\right)_V = -\frac{k}{\overline{E}^2} \leq 0 \tag{12.39}$$

Para cubrir a todo el espectro, Planck propuso la siguiente fórmula que es una interpolación de estos resultados y se reduce a cada uno de ellos en los límites apropiados

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \overline{E}^2}\right)_V = -\frac{1}{\beta\nu\overline{E} + \frac{\overline{E}^2}{k}} \tag{12.40}$$

Si consideramos que $a \equiv (\beta\nu k)^{-1}$, esta ecuación puede reescribirse como

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \overline{E}^2}\right)_V = -\frac{1}{\beta\nu}\left(\frac{1}{\overline{E}} - \frac{a}{1 + a\overline{E}}\right)$$

e integrando se obtiene

$$\frac{1}{\beta\nu}\ln\frac{1+a\overline{E}}{\overline{E}} + \text{const.} = \frac{1}{T}$$

Como $\overline{E}\rightarrow\infty$ si $T\rightarrow\infty$ la constante de integración es igual a — $(\beta\nu)^{-1}\ln a$ y por lo tanto

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\beta\nu}\ln\frac{(1+a\overline{E})}{a\overline{E}}$$

Al despejar $\overline{E}$ y sustituir el valor de a, obtenemos

$$\overline{E} = \frac{k\,\beta\nu}{e^{\beta\nu/T}-1} \tag{12.41}$$

que sustituida en la ecuación (12.35) proporciona

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3}\frac{k\beta}{e^{\beta\nu/T}-1} \tag{12.42}$$

que es la celebrada fórmula de Planck, en la cual sólo la constante β es desconocida pero determinable experimentalmente.

Al comparar la fórmula de Wien con los datos experimentales, Rubens obtuvo que $\beta = 0.418\times10^{-10}$ seg. K. Si $k\beta = h$, donde h tiene dimensiones de acción, obtenemos la forma más común de la ecuación de Planck, a saber

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{12.43}$$

En una presentación posterior ante la Academia de Ciencias Prusiana, el 25 de octubre de 1900, Rubens y Kurlbaum demostraron que de las ecuaciones propuestas en esa época, la mayor parte de ellas empíricas, la ecuación (12.43) era la que mejor concordaba con los resultados experimentales obtenidos dentro de la región explorada del intervalo de frecuencias. Este hecho marcó la consagración de la ecuación (12.43) como la fórmula correcta para la densidad espectral de energía del cuerpo negro. Asimismo, la interpretación física de dicha fórmula, oscura en esa época, iniciaba una nueva etapa en el desarrollo de la física teórica.

Antes de concluir este tema, discutiremos las consecuencias más inmediatas de la fórmula de Planck. La primera de ellas consiste en que en el límite de frecuencias bajas y temperaturas altas, esto es $h\nu/kT << 1[e^x - 1 \cong x]$, la ecuación (12.43) se reduce a la fórmula de Rayleigh-

Jeans. Para el caso opuesto, a frecuencias altas y temperaturas bajas, $h\nu/kT >> 1$, por lo cual

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-h\nu/kT}$$

que comparada con la fórmula de Wien en la que $\alpha = {}^{8\pi b}/c^3$, donde b es otra constante, genera el valor de h. En efecto, de la comparación de la fórmula de Wien con el experimento se sabe que $b = 6.668 \times 10^{-27}$ erg-seg y, por consiguiente, que el valor de h es igual al de b.

En segundo lugar, si integramos la ecuación (12.43) sobre ν, obtenemos

$$u(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

y si $x = h\nu/kT$

$$u(T) = 8\pi k \left(\frac{k}{hc}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} T^4$$

Como el valor de la integral es igual a $\pi^4/15$ entonces

$$u(T) = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{(hc)^3} T^4 \qquad (12.44)$$

que comparada con la ecuación de Stefan-Boltzmann permite deducir la constante de Stefan

$$a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{(hc)^3}$$

En tercer lugar, Planck obtuvo un valor preciso para la constante de Boltzmann, en aquel entonces dependiente de los no muy precisos valores disponibles para el número de Avogadro. En efecto, de la fórmula de Wien $\frac{h}{k} = \beta$, entonces $k = \frac{h}{\beta} = 1.38 \times 10^{-16}$ erg K^{-1}. Con base en el conocido valor de $\mathscr{R}$ y en que $k = \mathscr{R}/N_0$, Planck calculó el número de Avogadro que es $N_0 = 6.623 \times 10^{23}$ molec/mol. Asimismo, por medio de la fórmula para el equivalente electroquímico de Faraday también obtuvo un valor para la carga del electrón $e = 4.69 \times 10^{-10}$ u.e.s., que, en precisión, no fue superado hasta después de los experimentos de Millikan.

La última consecuencia de la fórmula de Planck, y quizás la más importante, se refiere a la interpretación física de la ecuación (12.41) que en términos de h se escribe como

$$\overline{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (12.45)$$

Si $h\nu/kT << 1$, $\overline{E} = kT\,(1 - \frac{h\nu}{kt} + ...)$, es decir, en la región de frecuencias bajas y temperaturas altas la energía promedio de un oscilador concuerda con el valor clásico calculado por la teoría cinética molecular de la materia.

La interpretación completa de la ecuación (12.45), tal como Planck la obtuvo, está basada en argumentos de carácter estrictamente estadístico y no la presentaremos aquí. El lector interesado en la misma puede recurrir a las obras de Planck y de García-Colín citadas en este capítulo. En su lugar expondremos la interpretación de Einstein a la ecuación (12.45).

La teoría de los cuantos y la mecánica cuántica

A pesar de su enorme éxito como una fórmula que describe de manera correcta los resultados experimentales obtenidos en todo el intervalo de frecuencias, la fórmula de Planck no tuvo una aceptación inmediata en la física europea; fue cuestionada, sobre todo durante el periodo de 1900 a 1905, por no estar estrictamente apegada a las leyes de la física clásica. En aquella época lo común era utilizar $\overline{E} = kT$ que conduce a la ecuación de Rayleigh-Jeans y no a la fórmula de Planck.

Las deducciones que el propio Planck obtuvo de su ecuación, posteriores a las aquí presentadas y tendientes a justificar la ecuación (12.45), postulaban la existencia de "cuantos de luz" con energía $h\nu$, energía mínima que puede radiar o absorber un oscilador del sistema. Este concepto era ajeno al concepto de una densidad de energía, función continua de la posición y del tiempo, inherente a la naturaleza de la teoría electromagnética de Maxwell. De hecho, hasta 1911 Ehrenfest esclareció la demostración o justificación estadística de la deducción conducente a la ecuación (12.45) y hasta 1923 que su significado adquirió importancia en la llamada mecánica estadística cuántica.

Por otra parte, en 1905 apareció un trabajo de Einstein titulado "En torno a un enfoque heurístico sobre la emisión y la transformación de la luz", mal llamado su trabajo sobre el efecto fotoeléctrico, en el cual se esclarecieron mediante argumentos sencillos las ideas fundamentales de las deducciones que Planck obtuvo de su fórmula.[8] Para exponer es-

[8]Un tratamiento más exhaustivo de este tema se encuentra en *Memorias del Colegio Nacional*, tomo IX, núm. 2, pág. 45, 1979.

tas ideas Einstein considera una cavidad en equilibrio termodinámico a una temperatura T con radiación de cuerpo negro y un gas formado por partículas neutras. Además, existen electrones ligados por fuerzas proporcionales a la distancia, que ocupan sitios fijos en las paredes de la cavidad que representan a los osciladores que emiten y absorben energía electromagnética de una longitud de onda determinada.

Si en este sistema no se considera por un momento a la radiación, el equilibrio dinámico entre los osciladores y el gas se caracteriza porque las energías promedio de cada grado de libertad de un oscilador y de una partícula del gas, deben ser iguales. De acuerdo con el principio de equipartición de la energía, esta energía promedio $\overline{E}$ es igual a

$$\overline{E} = \frac{\mathcal{R}}{N_0} T \tag{12.46}$$

donde $\mathcal{R}$ es la constante universal de los gases y N_0 el número de Avogadro.

Ahora bien si se considera la interacción entre los osciladores y la radiación, de acuerdo con Planck debe cumplirse la ecuación (12.35). Para mantener el equilibrio total ambas energías $\overline{E}$ deben ser iguales y, por consiguiente, se debe cumplir la ecuación (12.24) con $k = \mathcal{R}/N_0$. Esta ecuación no sólo está en desacuerdo con el experimento para pequeñas longitudes de onda, sino que

$$\lim_{\nu \to \infty} \int_0^{\nu} u(\nu, T) d\nu \to \infty$$

un resultado posteriormente bautizado como la **catástrofe del ultravioleta**.

A pesar de estas desventajas, Einstein señala que la fórmula de Rayleigh-Jeans no es del todo incorrecta, pues proporciona resultados consistentes con el experimento en la región de grandes longitudes de onda, lo cual representa un caso límite de la fórmula de Planck. De acuerdo con lo anterior, Einstein concluye que los postulados de la física clásica no son aplicables en la región de altas frecuencias, es decir, pequeñas longitudes de onda.

Para modificar estos postulados Einstein parte de los datos experimentales y de la validez universal de la segunda ley de la termodinámica. Con base en los resultados obtenidos por Kirchhoff y en que la entropía es una propiedad extensiva, podemos escribir que

$$S = V \int_0^{\infty} s\left[u(\nu, T), \nu\right] d\nu$$

y en equilibrio S debe tener un máximo compatible con U y V; es decir, para un proceso virtual $(\partial S)_{U,V} = 0$, esto es, S tiene un valor extremal sujeto a las restricciones $\delta V = 0$ y $\delta U = 0$. Como

$$U = V \int_0^\infty u(\nu,T)d\nu$$

$$\delta U = 0 = \delta \int_0^\infty u(\nu,T)d\nu = \int_0^\infty \delta u(\nu,T)d\nu$$

entonces

$$\delta S = V \int_0^\infty \delta s\left[u(\nu,T),\nu\right]d\nu = V \int_0^\infty \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_V \delta u d\nu = 0$$

Debido a la condición anterior δu no es independiente. Entonces, de acuerdo con el método de los parámetros indeterminados de Lagrange, si combinamos estos dos resultados, obtenemos

$$V \int_0^\infty \left[\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_V + \text{const.}\right] \delta u(\nu,T)d\nu = 0$$

para $\delta u(\nu,T)$ arbitraria, y por lo tanto

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_V = \text{const.}$$

Pero como señalamos anteriormente [confróntese la ecuación (12.36)], esta constante es $1/T$, entonces

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_V = \frac{1}{T}$$

para una ν arbitraria comprendida entre ν y $\nu + d\nu$. Así pues, si reescribimos esta ecuación como

$$Tds(\nu,T) = \left(\frac{\partial u(\nu,T)}{\partial T}\right)_{V,\nu} dT$$

y calculamos la derivada de $u(\nu,T)$ respecto a T de la fórmula de Wien, que experimentalmente proporciona resultados satisfactorios en la región de altas frecuencias, obtenemos

$$ds(\nu,T) = \alpha\beta\nu^4 \frac{e^{-\beta\nu/T}}{T^3} dT$$

Al integrar esta expresión de 0 a ∞ y considerar $x = \frac{\beta\nu}{T}$, así como

notar que de la fórmula de Wien $\frac{\beta\nu}{T} + 1 = \ln \frac{\alpha\nu^3 e}{u(\nu,T)}$, donde e es la base de los logaritmos neperianos, obtenemos

$$s(\nu,T) = -\frac{u(\nu,T)}{\beta\nu}\left(\ln\frac{u(\nu,T)}{\alpha\nu^3} - 1\right) \tag{12.47}$$

que es el valor de la entropía de la radiación como función de $u(\nu,T)$ a una frecuencia determinada, en el límite de frecuencias altas. Si $E(\nu) \equiv Vu(\nu,T)$ y consideramos un proceso reversible en el cual el volumen varía de V_0 a V y llamamos $S_0(\nu) \equiv V_0\ [S\ (u(\nu,T),\ T_0),\ V]$ y $S(\nu) \equiv V\ [S(u(\nu,T),\ T),\ \nu]$

$$\Delta S(\nu) \equiv S(\nu) - S_0(\nu) = \frac{E(\nu)}{\beta\nu}\ln\frac{V_0}{V} \tag{12.48}$$

Por otra parte, cuando se tiene un gas formado por un conjunto arbitrario de moléculas puntuales que no interaccionan entre sí y ocupan un volumen V en el espacio, la probabilidad de que en un instante t, n de estas moléculas ocupen un volumen $V_0 < V$ está dada por $\left(\frac{V_0}{V}\right)^n$ por tratarse de eventos independientes.

Si ahora recurrimos al único ingrediente estadístico de este razonamiento, el cual establece que en equilibrio termodinámico la entropía de un sistema de esta naturaleza es igual a $\frac{\mathscr{R}}{N_0}$ veces el logaritmo de la probabilidad de ocurrencia de dicho estado, entonces

$$\Delta S = \frac{\mathscr{R}}{N_0}\ln\left(\frac{V_0}{V}\right)^n \tag{12.49}$$

donde $\Delta S = S(V_0) - S(V)$.

Al comparar las ecuaciones (12.48) y (12.49), Einstein concluyó que en la región de altas frecuencias la radiación electromagnética se comporta como un sistema de partículas análogo a un gas ideal cuyas energías están dadas por

$$\epsilon(\nu) \equiv \frac{E(\nu)}{n} = \beta\frac{\mathscr{R}}{N_0}\nu = h\nu \tag{12.50}$$

Esta ecuación representa la hipótesis que Planck tuvo que introducir necesariamente para obtener la ecuación (12.45); es decir, la luz está formada por corpúsculos cuya energía es igual a una constante por la frecuencia ν. En 1926, G. N. Lewis denominó a estos corpúsculos **fotones**.

Las consecuencias de la ecuación (12.50) son muy amplias y no podemos detenernos para discutirlas aquí.[9] Baste decir que su consecuencia fundamental fue establecer definitivamente que la fórmula de Planck *no* puede deducirse a partir de los postulados de la física clásica. Para explicar muchos fenómenos radiativos a frecuencias altas y otras corpusculares, es necesario modificar éstos y sustituir a la mécanica clásica por una disciplina más poderosa, capaz de describir a los fenómenos que ocurren a longitudes de onda pequeñas y no permiten concebir a la materia ni a la radiación como un medio continuo. Tal es el objetivo esencial de la mecánica cuántica.

En el último capítulo de esta obra discutiremos de nuevo algunos de estos aspectos del modelo de Einstein.

PROBLEMAS

12.1. Mostrar que la ecuación de las adiabáticas para la radiación en la representación $p—V$, es $pV^{4/3} = \text{const.}$

12.2.[10] Obtener las capacidades caloríficas Cp y Cv para la radiación; calcular $Cp—Cv$, y obtener directamente que $\gamma = 4/3$.

12.3. ¿Cómo se modificaría el análisis de la ecuación (12.10) si la superficie tuviese un coeficiente de transmitancia $r = r(\nu, T)$?

12.4. ¿Qué implicaciones termodinámicas se pueden deducir de manera obvia al observar que todas las propiedades extensivas de la radiación tienen la forma $Y = V\,y\,(T)$?

12.5. Si suponemos que $u(\nu,T)$ es una función de la frecuencia y la temperatura y sólo puede contener a las constantes universales k y c, obtener su expresión mediante el análisis dimensional. ¿Qué implicaciones físicas tiene este resultado?

12.6. Para deducir la fórmula de Wien, use el resultado del problema anterior, multiplicándolo por una función arbitraria de ν y T, por ejemplo, $f(\beta\nu T^n)$ donde β y n son constantes.

12.7. Demostrar que para un conjunto de ondas planas $\Psi = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-wt)}$ que satisfacen a la ecuación de ondas $\dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$ $\nabla^2\,\Psi$, donde c *es la velocidad* de propagación, $|\mathbf{k}|$ el número de onda y $w \equiv 2\pi\nu$ la velocidad angular, confinadas a propagarse dentro de un cubo cuyos lados tienen la longitud l, la distribución de frecuencias $g(\nu)d\nu = \dfrac{4\pi\nu^3}{c^2}\,d\nu$. Si hay dos grados de polarización independientes el factor 4π se convierte en 8π.

12.8. De acuerdo con las ecuaciones (12.4) y de Stefan, la emisividad total de un cuerpo negro está dada por

$$\pi K(T) = \frac{c}{4}aT^4$$

[9] Véase L. García-Colín, *El origen estadístico de la mecánica cuántica, loc. cit.*

[10] Véase artículo citado en la pág. 194.

Al sustituir el valor de a de la ecuación (12.44) se obtiene que $\pi K(T) \equiv P(T) = \sigma T^4$, donde $\sigma = \dfrac{8\pi^5}{60} \dfrac{k^4}{h^3c^2}$, algunas veces llamada la constante de Stefan. Obtener σ y a numéricamente en el sistema CGS y comparar los resultados con tablas estándar.

12.9. Dar los pasos conducentes a las ecuaciones (12.47) y (12.48).

12.10. ¿Cuál es el equivalente de la ecuación (12.47) si en lugar de usar la fórmula de Wien se usa la de Rayleigh-Jeans?
Con base en el análisis de Einstein, ¿qué resultados se obtendrían con esta adopción?

13

Las leyes de la termodinámica para sistemas abiertos

INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores hemos estudiado la estructura lógica de la termodinámica considerando únicamente sistemas cerrados, o sea, aquellos que no intercambian materia con sus alrededores. Esta restricción no se justifica en un número importante de aplicaciones de esta disciplina, sobre todo en problemas relacionados con sistemas fisicoquímicos, biológicos, atmosféricos e inclusive astrofísicos. Por lo tanto, es necesario aplicar las tres leyes de la termodinámica a sistemas abiertos es decir, aquellos que sí intercambian materia con sus alrededores. Esta extensión, contrario a lo que se manifiesta en muchos tratados sobre termodinámica, no puede hacerse de manera superficial, debido a que se requiere introducir hipótesis adicionales que, aunque muy simples en su concepción, marcan una validez perfectamente delimitada para la extensión mencionada, además de que, como veremos en el capítulo 16, no siempre son las más adecuadas para todo sistema abierto.

Puesto que la ley cero de la termodinámica no se restringe a sistemas cerrados, los conceptos de temperatura y de ecuación de estado son directamente extrapolables a sistemas abiertos. En otras palabras, la determinación de T no depende de la naturaleza del sistema y, por lo tanto, se puede aplicar de manera directa a sistemas abiertos.

En el presente capítulo demostraremos que la ecuación fundamental de la termodinámica, es decir, la ecuación (7.24), también es aplicable a sistemas abiertos. Para ello requeriremos de dos definiciones:

Fase. Parte de un sistema macroscópicamente homogénea, de composición fija o variable y físicamente diferente; satisface el requisito de poderse separar de manera mecánica del resto del sistema. Ejemplos de fase son un soluto (sólido) en presencia de un solvente (fluido), un líquido en equilibrio con su vapor, el punto triple de una sustancia pura, etc.

Sistema heterogéneo. Sistema formado por dos o más fases, entre las cuales hay fronteras no siempre nítidamente definidas; a través de estas fronteras, llamadas **interfases** y de gran interés en la actualidad, las funciones termodinámicas pueden cambiar en forma discontinua.

LA ENERGÍA INTERNA Y LA ENTROPÍA EN SISTEMAS ABIERTOS

Con frecuencia varios autores aplican la ecuación (7.24) a sistemas abiertos sin hacer un análisis a fondo, con base en que como el número de moles es variable, la energía y la entropía deben ser funciones del número de moles de cada componente del sistema. Por ejemplo, para un gas sólo se postula que para r componentes

$$U = U(p, V, \eta_1, \ldots, \eta_r).$$

Por lo tanto, como en los sistemas cerrados, si calculamos un cambio infinitesimal en U, obtenemos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \eta_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \eta_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_1}\right)_{V.S.\, \eta_{i \neq r}} d\eta_1 + \ldots + \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_r}\right)_{V.S.\eta_{i \neq r}} d\eta_r \tag{13.1}$$

Por otra parte, la ecuación (7.24) se generaliza al introducir coeficientes arbitrarios μ_j tales que

$$dU = TdS - pdV + \sum_j \mu_j d\eta_j \tag{13.2}$$

entonces [confróntese el capítulo 8]

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V.\, \eta_i}, p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S.\, \eta_i} \tag{13.3}$$

y además definimos a μ_j como

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_j}\right)_{V.S.\, \eta_{i \neq j}} \tag{13.4}$$

Sin embargo, la deducción de esta ecuación debe estar sujeta a un análisis más objetivo que el aquí presentado, ya que hemos partido de una hipótesis no justificada. En efecto, en un sistema heterogéneo es

posible medir la energía interna de cada una de las fases consideradas como sistemas, cerrados y aislados, pero esto no es suficiente para definir la energía, ya que a partir de su valor no se deduce cómo cambia al ceder o remover materia de ella. Además, al definir la energía de cada fase no se determina la energía de todo el sistema, por lo cual es necesario introducir hipótesis adicionales a las requeridas en el caso de sistemas cerrados.

Como hipótesis, supondremos que la energía total del sistema es *la suma de las energías de cada una de las fases;* es decir, que la energía cumple con la propiedad de aditividad. Esta hipótesis sólo es válida para las **interacciones débiles**, en las cuales no se considera la energía de interacción entre las fases.

A continuación enunciaremos únicamente sistemas que cumplen esta hipótesis de aditividad para todas las variables extensivas (la entropía, la energía, el volumen, etc.), a fin de generalizar la primera y la segunda leyes a sistemas abiertos, así como facilitar la deducción de la ecuación (13.2).

A partir de un sistema (1) aislado, descrito por un determinado conjunto de variables $U, S, V, T, \eta_1, \ldots, \eta_r$, queremos saber cuál será el cambio de la energía de dicho sistema al introducir en él $d\eta_i$ moles de la *i*ésima componente, manteniendo el volumen V y las restantes $\eta_{j \neq i}$ constantes. Con este objetivo realizamos un proceso que consiste en asociar al sistema (1) r pequeños subsistemas, también aislados, que contienen r sustancias distintas, con $d\eta_i$ moles de sustancia pura en cada uno, de tal manera que el sistema y los subsistemas están separados sólo por una membrana diatérmica, permeable a la sustancia en cuestión. Además, cada subsistema consta de un pistón que utilizaremos para introducir los $d\eta_i$ moles en el sistema (1) (véase la figura 13.1).

Después de introducir una por una las r sustancias, analicemos lo que sucedería si tuviéramos sólo una de ellas, por ejemplo, la sustancia 1. Llamemos a éste el subsistema (2).

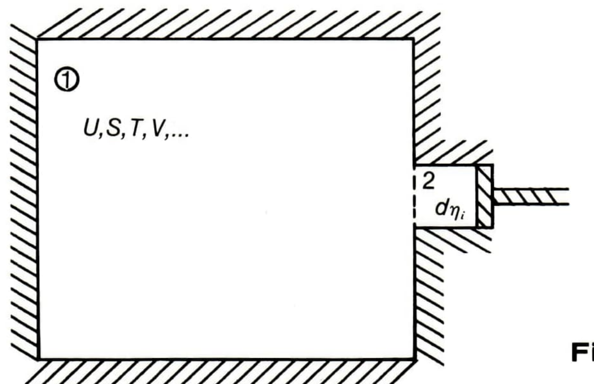


Figura 13.1

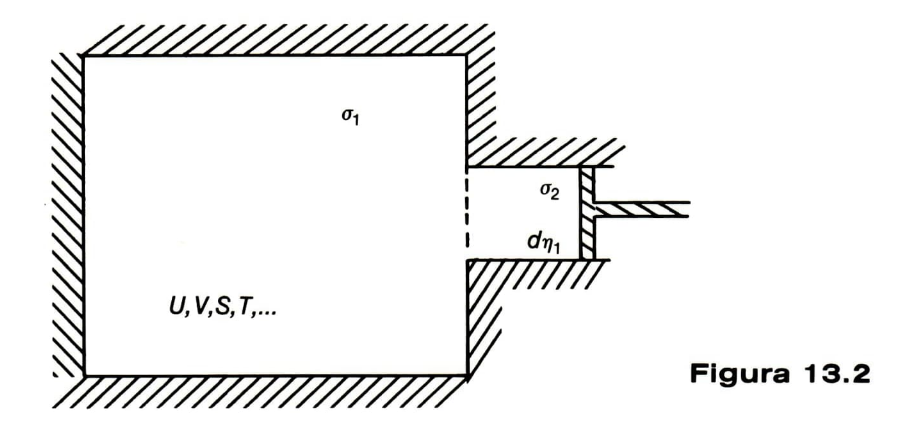


Figura 13.2

Cada sistema (1 y 2) tiene sus propiedades termodinámicas bien definidas. La energía total del sistema ($\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$) será la suma de las energías de cada una de las fases, de acuerdo con la hipótesis de aditividad de U. Entonces

$$U_{1+2} = U_1 + dU_2.$$

Llamemos $u_i = U_i/\eta_i$, $v_i = V_i/\eta_i$ y $s_i = S_i/\eta_i$, a la energía, el volumen y la entropía molares de la sustancia i, respectivamente. Ahora introducimos los $d\eta_1$ moles en el sistema (1), mediante el pistón, a fin de que el sistema esté en su situación original.

El simple hecho de introducir $d\eta_1$ moles en el sistema (1) contribuye a la energía de dos formas: *a*) por la modificación en la energía que tiene en sí el sistema (2) —que es dU_2—[1], y *b*) por el trabajo necesario para introducir estos $d\eta_1$ moles, que denotaremos por dU'_2.
Entonces, por redefinición de fronteras

$$dU_2 = u_i \, d\eta_i$$

y

$$dU'_2 = dW = pdV = p_i v_i d\eta_i$$

por lo tanto, el cambio en la energía es

$$dU = dU_2 + dU'_2 = u_i d\eta_i + p_i v_i d\eta_i = (u_i + p_i v_i) d\eta_i.$$

[1]Ésta es la energía obtenida por redefinición de fronteras.

Si realizamos este mismo proceso para las r sustancias, tendremos que en general

$$dU = \sum_{i=1}^{r} (u_i + p_i v_i) d\eta_i.$$

Si en este proceso hay intercambio de energía entre el sistema y los alrededores, debemos tomar en cuenta el término de energía transferido en forma de calor y el trabajo total realizado (pdV, HdM, etc.). Por lo tanto, en general

$$dU = d'Q + d'W + \sum_{i=1}^{r} (u_i + p_i v_i) d\eta_i. \tag{13.5}$$

Ésta es la *primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos*, que sólo es válida en sistemas que satisfacen la aditividad para las variables extensivas.

Veamos ahora cuál es el cambio en la entropía al introducir $d\eta_i$ moles de la sustancia i, mediante el mismo proceso.

Por hipótesis de aditividad $S_\sigma = S_1 + S_2$ y por definición

$$s_i = \frac{S_i}{\eta_i} \qquad dS_2 = s_i d\eta_i$$

Ahora empujamos el pistón e introducimos los $d\eta_i$ moles. Como el proceso es adiabático, el cambio en la entropía para este proceso es cero

$$dS^1{}_2 = 0$$

y el cambio total en la entropía es únicamente dS_2. Para las r componentes tenemos que

$$dS_2 = \sum_{i=1}^{r} s_i d\eta_i.$$

En general, si permitimos intercambio de energía en forma de calor, el incremento total de la entropía es el cambio en ésta debido al intercambio de energía más el cambio de entropía por la introducción de la componente i

$$dS = \frac{d'Q_{rev}}{T} + \sum_{i=1}^{r} s_i d\eta_i \tag{13.6}$$

Ésta es la *segunda ley de la termodinámica para sistemas abiertos.*

A partir de la ecuación (13.5) tenemos que

$$d'Q_{rev} = TdS - \sum_{i=1}^{r} Ts_i d\eta_i.$$

Si consideramos sólo trabajo, pdV, y sustituimos la ecuación (13.6) en la ecuación (13.5) obtenemos

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{r} (u_i + p_i v_i - Ts_i)d\eta_i.$$

Hemos obtenido que el cambio de energía para sistemas abiertos es el mismo que para sistemas cerrados, más una contribución que proviene de introducir $d\eta_i$ moles de cada componente.

Al comparar este resultado con la ecuación (13.2), ambos tendrán la misma forma si se define

$$\mu_i \equiv u_i + p_i v_i - Ts_i. \tag{13.7}$$

Pero en la deducción de la ecuación (13.2), μ_i es la derivada parcial de U respecto de η_i, lo cual no nos dice nada sobre μ_i; en cambio, en la deducción que aquí hemos presentado emerge μ de una manera muy clara. En efecto, con base en la definición de la función de energía libre de Gibbs

$$G = U - TS + pV$$

y al comparar este resultado con la ecuación (13.7), vemos que el coeficiente μ_i es el potencial de Gibbs por mol (la i sólo indica la especie)

$$\mu_i = \frac{G_i}{\eta_i}.$$

μ_i se denomina el *potencial químico* de la *i*ésima componente.

Si hubiera contribuciones por la interacción entre interfases, la hipótesis de aditividad no sería aplicable y, por lo tanto, estas ecuaciones perderían su validez.

Veamos ahora la relación entre el coeficiente $(u_i + p_i v_i - Ts_i)$ y los coeficientes diferenciales que aparecen en el análisis de la ecuación (13.2). Con base en esta relación obtendremos la ecuación de Gibbs-Duhem.

Puesto que $G = \Sigma\, \mu_i \eta_i = U + pV - TS$, entonces

$$dG = \sum \mu_i d\eta_i + \sum_i \eta_i d\mu_i$$

y además

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

Al aplicar la ecuación (13.2) e igualar ambas formas para dG, obtenemos

$$\Sigma\ \eta_i d\mu_i = Vdp - SdT$$

que es la ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas abiertos y se conoce como **ecuación de Gibbs—Duhem.**

Con base en el teorema de Euler sobre funciones homogéneas es fácil demostrar que

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \eta_i}\right)_{T,p,\eta_i \neq 1} \qquad (13.8)$$

Mediante la ecuación de Gibbs-Duhem para una sola componente, tenemos que

$$\eta d\mu = Vdp - SdT$$

y, por lo tanto, si dividimos esta relación entre η y usamos la definición de las cantidades molares para v y s, obtenemos

$$d\mu = v^{*}\ dp - s^{*} dT.$$

Esta ecuación diferencial permite calcular el potencial químico en la representación (p, T).

Recordemos que al principio de la presente discusión utilizamos las variables S y V y las composiciones η_r como variables independientes. Sin embargo, en la práctica es más fácil trabajar con parámetros intensivos (por ejemplo, T y p), pues son más fáciles de medir y controlar. Preferimos considerar a las variables intensivas como las variables independientes y a las extensivas como cantidades derivadas operacionalmente. En la representación (p, T) la función

$$G = G\,(p,\ T,\ \eta_1,\ \ldots,\ \eta_r)$$

contiene toda la información. U y G están relacionadas por una transformada de Legendre.

Como mencionamos en el capítulo 9, si sumamos y restamos los términos SdT y Vdp a dU, obtenemos

$$dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j d\eta_j.$$

Esto explica el significado de la ecuación (13.4) obtenido a partir del análisis de la energía interna.

En resumen, la extensión tradicional de la relación de Gibbs a su forma expresada por la ecuación (13.2), requiere de la hipótesis de aditividad de las funciones extensivas. Asimismo, el desarrollo sobre el método general de potenciales termodinámicos es directamente extrapolable a sistemas abiertos, si la ecuación fundamental (9.45) se generaliza agregándole el término correspondiente, esto es

$$\Delta\phi = \Delta U - (\Delta W_0)_{rev} - \int T dS - \sum_{j=1}^{F} \sum_{i=1}^{C} \int \mu^{(j)}{}_i \, d\eta^{(j)}{}_i > 0 \qquad (13.9)$$

donde C representa el número de componentes en cada fase y F el total de éstas.

Con base en el mismo procedimiento empleado para sistemas cerrados, las ecuaciones que caracterizan a estados de equilibrio para diferentes restricciones son

$$(\delta S)_{U,V,\eta^{(j)}{}_i} = 0 \qquad (13.10a)$$

$$(\delta G)_{T,p,\eta^{(j)}{}_i} = 0 \qquad (13.10b)$$

$$\left[\delta(-pV)\right]_{T,V,\mu^{(j)}{}_i} = 0 \qquad (13.10c)$$

y otras similares.

Para terminar con este capítulo, veamos un ejemplo del significado de la ecuación (13.10*a*). Consideremos a un sistema heterogéneo aislado formado por dos fases y una componente, por ejemplo, un líquido en equilibrio con su vapor (véase la figura 13.3). El sistema está sujeto a tres restricciones, a saber, la energía interna total U es constante, el volumen total V es constante (suponemos al contenedor de paredes rígidas e impermeables) y la composición total η es constante (¡aunque no lo es en cada fase!); esto es

$$\mathscr{C}_0 = \mathscr{C}_0(U, V, \eta).$$

Consideremos primero un proceso infinitesimal y reversible en el cual las energías, los volúmenes y la composición de cada fase varían arbitrariamente. Denotemos a las fases por los supraíndices (1) para el vapor y (2) para el líquido; entonces, mediante la ecuación (13.2) obtenemos para la fase (1)

$$dU^{(1)} = T^{(1)} dS^{(1)} - p^{(1)} dV^{(1)} + u^{(1)} d\eta^{(1)} \qquad (13.11)$$

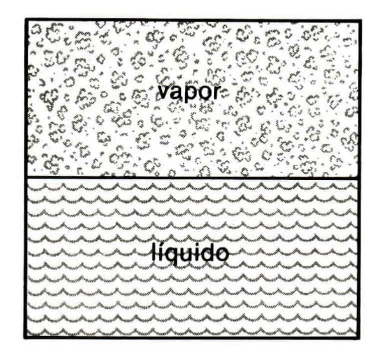


Figura 13.3

y para la fase (2)

$$dU^{(2)} = T^{(2)}\,dS^{(2)} - p^{(2)}\,dV^{(2)} + u^{(2)}\,d\eta^{(2)}. \tag{13.12}$$

Estas ecuaciones representan un cambio en la energía interna de cada fase para un proceso infinitesmal y cuasiestático. Sin embargo, las variables extensivas deben cumplir con la aditividad y la constancia en su valor total, esto es

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} = \text{cte.}$$

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} = \text{cte.}$$

$$V = V^{(1)} + V^{(2)} = \text{cte.}$$

y

$$\eta = \eta^{(1)} + \eta^{(2)} = \text{cte.}$$

Como la entropía es aditiva

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)}$$

Al despejar $dS^{(1)}$ de (13.11) y $dS^{(2)}$ de (13.12), tenemos que

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}}\,dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}\,dU^{(2)} + \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}}\,dV^{(1)}$$

$$+ \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\,dV^{(2)} - \frac{\eta^{(1)}}{T^{(1)}}\,d\eta^{(1)} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}\,d\eta^{(2)}.$$

El cambio en la entropía descrito por dS es muy general. Si restringimos dS a la trayectoria en lo cual U, V y η no cambian, podemos aplicar la ecuación (13.10a) que describe el equilibrio. Además, puesto que U, V y η son constantes

$$\delta U = \delta V = \delta\eta = 0$$

por lo tanto

$$\delta U = \delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} = 0$$

$$\delta V = \delta V^{(1)} + \delta V^{(2)} = 0$$

$$\delta\eta = \delta\eta^{(1)} + \delta\eta^{(2)} = 0.$$

Consecuentemente

$$(\delta S)_{U,V,\eta} = 0 = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right]\delta U^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right]\delta V^{(1)} - \left[\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}\right]\delta\eta^{(1)} \qquad (13.13)$$

y como las variaciones son independientes, concluimos que las características del equilibrio son

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \Rightarrow p^{(1)} = p^{(2)} \qquad (13.14)$$

$$\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} \Rightarrow \mu^{(1)} = \mu^{(2)}.$$

Las variables μ, p y T son los potenciales internos, porque determinan cuándo y en qué dirección ciertas cantidades extensivas fluyen dentro del sistema cuando se elimina una restricción; características que, como veremos en el capítulo 15 posterior, están relacionadas con la estabilidad del sistema.

Cuando dos potenciales químicos están definidos en distintas regiones de un sistema heterogéneo y uno es mayor que el otro (por ejemplo, $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$), se produce un flujo de materia de la región de alto potencial a la de menor potencial; sólo se logra el equilibrio cuando los potenciales son iguales ($\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$). Ésta es otra interpretación del potencial químico que determina la dirección del flujo de materia y su nombre. De una manera análoga sucede con p y T: cuando hay una desigualdad de tem-

peratura, se produce un flujo de entropía hasta que las temperaturas se igualan, y cuando hay una diferencia de presiones, se produce un "flujo" de volúmenes hasta que las presiones se igualan (esto debe interpretarse como una transferencia de volumen producida por la diferencia de presiones).

En resumen

1. La ecuación $(\delta U)_{S,V,\eta} = 0$ no es un criterio de equilibrio. Para deducir las ecuaciones anteriores partimos de un sistema que ya estaba en equilibrio.

2. Las restricciones $\mathscr{C}_1$ son innecesarias, como se puede comprobar en la ecuación (13.13) donde no se hace ninguna referencia respecto al estado final.

3. Los coeficientes en δS están relacionados únicamente con el estado inicial de equilibrio sujeto a las restricciones $\mathscr{C}_0$.

4. Las ecuaciones (13.14) establecen las características de equilibrios térmico, mecánico y químico.

PROBLEMAS

13.1. Demuéstre las ecuaciones (13.8) y (13.10).

13.2. Deduzca la extensión de la ecuación de Gibbs-Duhem para un fluido paramagnético. (Sugerencia: $G = U + pV - \mu_0 \mathscr{H}\mathscr{M} - TS$).

13.3. Use el resultado anterior para calcular el potencial químico de dicho fluido suponiendo que es ideal, como gas y como sistema magnético.

13.4. Generalice las ecuaciones (13.10) a un sistema formado por F fases, cada una de las cuales tiene r componentes independientes. Interprete físicamente los resultados.

13.5. Aplique los resultados del problema anterior a una sustancia pura en su punto triple.

13.6. Con base en el teorema sobre funciones homogéneas de Euler demuestre que

$$\mu = \frac{G}{\eta}$$

13.7. Deduzca una expresión para el potencial químico de un gas de van der Waals. (Sugerencia: usar V como variable independiente).

13.8. Si $X_i(i = 1, 2)$ es la fracción mol de cada una de las componentes en un sistema binario, demuestre que la ecuación de Gibb-Duhem es

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln X_1}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln X_2}\right)_{T,p}$$

13.9. Demuestre que para un gas ideal

$$\mu = \mathscr{R}\, T \ln p + \mu^0(T)$$

donde $\mu^0(T)$ sólo depende de la temperatura. Obtener la expresión para μ_i de un gas ideal i en una mezcla de gases ideales.

14

Transiciones de fase y puntos críticos

INTRODUCCIÓN

La materia que nos rodea aparece en la gran mayoría de los casos, en forma de sustancias que tienen una de tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Entre dichas fases ocurren cambios, como la fusión, la evaporación, la condensación, etc. Para un observador acucioso es familiar que en una sola fase hay sustancias que tienen cambios entre dos o más formas posibles. Por ejemplo, el carbono puede existir como grafito, como diamante, como carbono amorfo, etc; el agua sólida, hielo, presenta por lo menos ocho variedades diferentes, y así existen otros sólidos con propiedades similares. La transición entre una forma y otra en un sólido se llama **transformación alotrópica.** En los líquidos como el helio cuatro (o el helio tres) hay por lo menos dos formas diferentes, el líquido normal y el superfluido caracterizados por propiedades dinámicas completamente diferentes. Estos y otros fenómenos como la superconductividad, la ferroelectricidad, el ferro y antiferromagnetismo, se denominan **transiciones de fase**. En estas transiciones al variar un parámetro termodinámico adecuado, se alcanza un punto en el cual se anula la diferencia entre las dos o más fases que originalmente coexistían en equilibrio. Estos puntos son los **puntos críticos**, de los cuales el más conocido es el que diferencia las fases líquida y gaseosa de un fluido, esto es, el punto que marca la región en el plano $p - V$ de un fluido en la que las fases líquida y gaseosa son indistinguibles y sólo existe lo que llamaremos la fase fluida.

Hasta hace apenas unas décadas se pensaba que las transiciones de fase se podían clasificar con base en los cambios en determinadas variables termodinámicas como el volumen y la entropía o en sus derivadas al ocurrir la transición. Cuando se produce un cambio de entropía en las transiciones de fase más comunes que ocurren a temperatura constante, el término $T\Delta S$ implica que durante la transición hay una

emisión o absorción de calor conocido como el **calor latente de transición**, así como un cambio de volumen. A partir de la condición de equilibrio requerida por la termodinámica, esto es

$$g_i(T, p) = g_f(T, p) \tag{14.1}$$

para dos fases arbitrarias i y f, mediante la relación $dg = -sdT + vdp$ es fácil demostrar que para una variación arbitraria de T y p tal que el equilibrio no se perturbe

$$\frac{\delta p}{\delta T} = + \frac{s_f - s_i}{v_f - v_i} \tag{14.2}$$

y con $\delta T \to 0$, obtenemos la ecuación para la pendiente de la curva de coexistencia

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{fi}}{T(v_f - v_i)} \tag{14.3}$$

donde $l_{fi} = T(s_f - s_i)$ es el calor latente de transición. Esta ecuación, conocida como la ecuación de Clausius-Clapeyron, se consideró la base para caracterizar a las transiciones de fase de primer orden; sin embargo, aunque todavía es muy importante en varios aspectos de la fisicoquímica aplicada, en la actualidad no tiene una relevancia preponderante en el problema general de las transiciones de fase.

En los últimos veinte años el estudio de esta área de la termodinámica ha evolucionado de manera notable, superando los tratamientos tradicionales de estos fenómenos. En este capítulo presentaremos una visión general, pero detallada, de los resultados más importantes obtenidos al respecto. Asimismo, expondremos un análisis más cualitativo de los problemas que aún no han sido totalmente resueltos.

TRANSICIÓN LÍQUIDO-GAS Y TRANSICIÓN MAGNÉTICA

A fin de introducir al lector a la fenomenología de las transiciones de fase en un lenguaje moderno, vamos a estudiar dos ejemplos de estas transiciones: el paso de un gas a su fase líquida o recíprocamente y el paso de un material imantado a su fase paramagnética normal. El primer ejemplo se describió con cierta amplitud al principio del capítulo 10 cuando se estudiaron las isotermas de una gas imperfecto (véase la figura 10.1). Es importante subrayar que todas las isotermas que corresponden a temperaturas menores que la temperatura crítica T_c, a medida que se aproximan a esta temperatura tienen una porción

horizontal cada vez menor dentro de la región heterogénea hasta reducirse a un punto en $T = T_c$. El punto crítico marca el final de la curva de coexistencia, es decir, de la región heterogénea en la cual coexisten en equilibrio el líquido y el gas; arriba de este punto el fluido sólo existe en una fase homogénea.

Por otra parte, la curva de coexistencia no es simétrica con respecto a la isócora crítica, como se muestra en la figura 14.1 donde se presentan las isotermas experimentales para el CO_2 obtenidas en 1869 por el físico escocés T. Andrews. De acuerdo con la ecuación que define a la diferencial de la función de Gibbs, por unidad de masa

$$dg = -sdT + vdp$$

por lo tanto, como $v_g > v_l$ en todo punto de la curva de evaporación

$$\left(\frac{\partial g_g}{\partial p}\right)_T > \left(\frac{\partial g_l}{\partial p}\right)_T$$

donde v_g y v_l son los volúmenes específicos del gas y del líquido, respectivamente. La forma explícita de la curva se puede obtener al integrar la ecuación (14.3) si despreciamos v_l con respecto a v_g. Entonces

$$\int dp = \int \frac{l_{gl}(T)}{Tv_g} dT + \text{const.} \tag{14.4}$$

es la presión de evaporación como función de la temperatura, que depende de la ecuación de estado y de la forma explícita con que el calor latente varía con la temperatura. Si éste es constante y el vapor es un gas ideal, entonces

$$\ln p = -\frac{l_{gl}}{RT} + \text{const.} \tag{14.5}$$

una forma muy conocida y utilizada de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

A fin de analizar la fenomenología de un material imantado, que es menos conocida que la del sistema líquido-gas, nos basaremos en un trozo de hierro imantado (imán común y corriente) que se fabricó al someterlo a la acción de un campo magnético. El hierro así magnetizado tiene propiedades similares a las del fluido. En 1870 el físico inglés J. Hopkinson observó que la magnetización $\mathcal{M}$ tiene una relación con el campo $\mathcal{H}$ similar a la observada por Andrews para los fluidos. Esta relación representada en la figura 14.2 muestra la existencia de una temperatura crítica T_c debajo de la cual el material posee una magnetización distinta de cero cuando $\mathcal{H} = 0$. A medida que aumentamos la tempera-

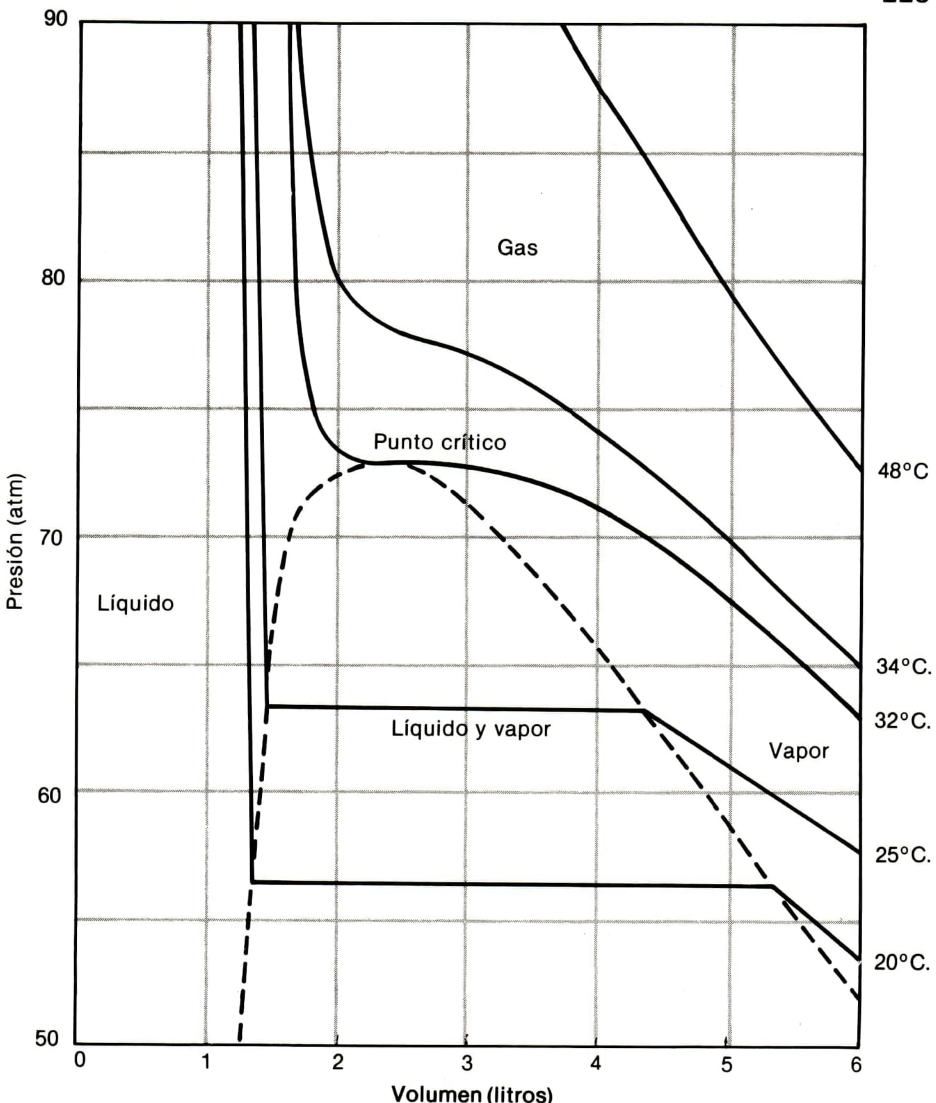


Figura 14.1. Comportamiento del CO_2 como función de la presión.

tura la porción horizontal de las isotermas que representa los valores de $\mathcal{M} \neq 0$ para $\mathcal{H} = 0$, disminuye hasta reducirse a un punto en $T = T_c$. Arriba de esta temperatura $\mathcal{M} = 0$ si $\mathcal{H} = 0$.

En la figura 14.3 se muestra la curva de coexistencia que representa el lugar geométrico de los puntos que corresponden a $\mathcal{M} \neq 0$ para $T < T_c$, cuya forma es más simple que la correspondiente al líquido-gas porque sólo hay una fase. Esta transición observada en metales como Fe, Ni, etc. y otros compuestos se denomina **transición ferromagnética**.

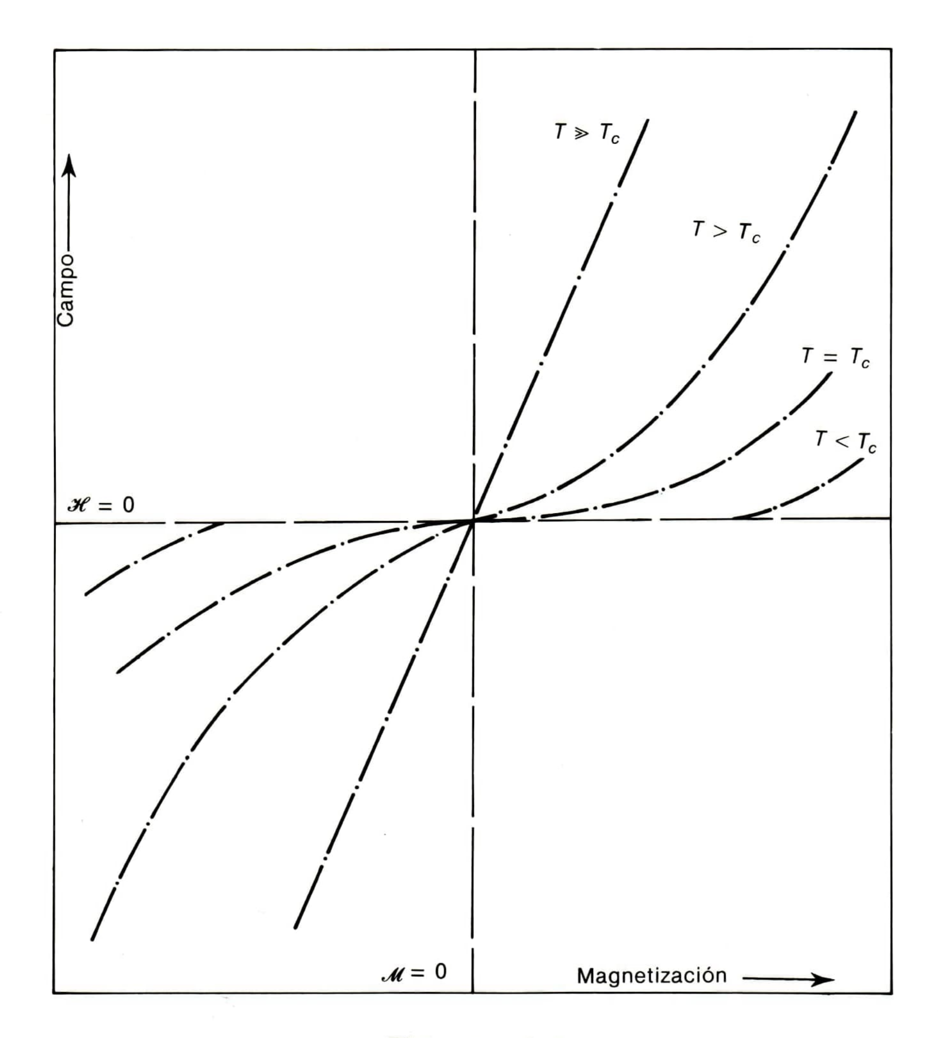


Figura 14.2

Para estudiar el comportamiento de éstos y otros sistemas en la vecindad de puntos críticos es conveniente elegir un conjunto de parámetros o variables termodinámicas fácilmente medibles con significado físico simple. Además, se recomienda que la parte dominante de estas funciones tenga una forma algebraica simple. Las cuatro cantidades elegidas son: *a*) La curva de coexistencia, para la cual se propone la siguiente forma algebraica

$$\frac{\varrho_l(T)-\varrho_g(T)}{2\varrho_c} = B\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{\beta}(1 + \ldots) \qquad (14.6)$$

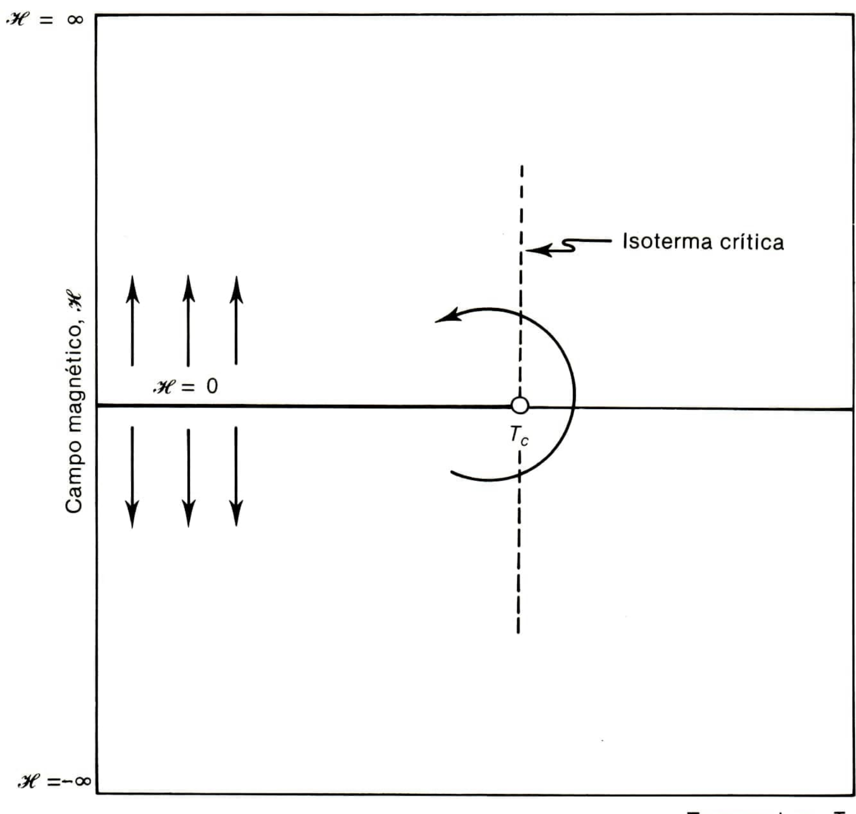


Figura 14.3

donde ϱ es la densidad del fluido a la temperatura T, ϱ_c la densidad crítica, B una constante y β un exponente; estas dos últimas desconocidas. El primer término del miembro derecho representa la parte dominante en $T = T_c$.

Para sistemas magnéticos, la forma análoga de esta ecuación es

$$\frac{\mathscr{M}(T)}{\mathscr{M}(o)} = B\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta}(1 + \ldots) \tag{14.7}$$

b) La compresibilidad isotérmica k_T descrita por las ecuaciones siguientes

$$\frac{\varkappa_T}{\varkappa_T^o} = \begin{cases} C'(-\epsilon)^{-\gamma'}\ [1 + \ldots] & \text{a} \quad T<T_c\ \varrho = \varrho_l(T) \text{ o } \varrho_g(T) \\ C\ (\epsilon)^{-\gamma}\ [1 + \ldots] & \text{a} \quad T>T_c\ \varrho = \varrho_c \end{cases} \tag{14.8}$$

donde $\varkappa_T^o = 1/p_c^o = \dfrac{m}{kT_c p_c}$ es la compresibilidad de un gas ideal calculada

en el punto crítico. En esta ecuación existen dos posibilidades de aproximación al punto crítico: si $T<T_c$ la aproximación a T_c se puede realizar por la curva de coexistencia del lado del gas o del líquido, y si $T>T_c$ por la isócora crítica. Aquí $\epsilon \equiv \frac{T-T_c}{T_c}$, k es la constante de Boltzman ($k = \mathscr{R}/N_0$) y C y C' son constantes

En el caso magnético

$$\frac{\chi_T}{\chi_o} = \begin{cases} C'(-\epsilon)^{-\gamma'}\ [1 + \ldots] & \text{a} \quad T<T_c \quad \mathscr{H} = 0 \\ C\ (-\epsilon)^{-\gamma}\ [1 + \ldots] & \text{a} \quad T>T_c \quad \mathscr{H} = 0 \end{cases} \tag{14.9}$$

donde χ_o es la susceptibilidad para un campo $\mathscr{H} = 0$ y $\mathscr{H}_I = \frac{kT_c}{\mu}$, es decir, $\chi_o = \frac{\mathscr{M}(o)}{\mathscr{H}_I}$; μ es el momento magnético de una molécula del sistema.

c) La forma de la isoterma crítica

$$\frac{p-p_c}{p^o_c} = D\left|\frac{\varrho}{\varrho_c} - 1\right|^{\delta} sgn(\varrho-\varrho_c) \text{ a } T = T_c \tag{14.10}$$

donde D es una constante y $sgn\ x = {}^{\ \ 1\ x>0}_{-1\ x<0}$. La forma análoga de esta ecuación para sistemas magnéticos es

$$\frac{\mathscr{H}}{\mathscr{H}_I} = D\left|\frac{\mathscr{M}}{\mathscr{M}(o)}\right|^{\delta} T = T_c \tag{14.11}$$

d) El calor específico a volumen constante, con la siguiente forma

$$C_V = \begin{cases} A'(-\epsilon)^{-\alpha'}\ [1 + \ldots] & \text{a} \quad T<T_c \quad \varrho = \varrho_l(T) \text{ o } \varrho_g(T) \\ A\ (\epsilon)^{-\alpha}\ [1 + \ldots] & \text{a} \quad T>T_c \quad \varrho = \varrho_c \end{cases} \tag{14.12}$$

donde A y A' son constantes y las dos ecuaciones, como en χ_T, corresponden a las dos posibilidades de aproximación al punto crítico mencionadas en el inciso *b*. Para un sistema magnético

$$C_{\mathscr{M}} = \begin{cases} A'(-\epsilon)^{-\alpha'}\ [1 + \ldots] & \text{a} \quad T<T_c \\ A\ (-\epsilon)^{-\alpha}\ \ [1 + \ldots] & \text{a} \quad T>T_c \end{cases} \quad \mathscr{H} = 0 \tag{14.13}$$

Los exponentes β, δ, γ, γ', α y α' se denominan **exponentes críticos** y reflejan el comportamiento *dominante* de estas cantidades en la vecindad de un punto crítico; su evaluación teórica y experimental es fundamental para conocer la naturaleza de las funciones termodinámi-

cas en la vecindad de puntos críticos y ha sido el aspecto central del estudio de las transiciones de fase en los últimos 25 años. Como veremos en las discusiones subsecuentes, el valor de estos exponentes implica una concepción de los fenómenos críticos totalmente distinta a la que se tenía hace algunas décadas.

TEORÍAS CLÁSICAS; ALCANCES Y LIMITACIONES

Aunque la noción de exponente crítico se empleó por primera vez por J. Van der Waals en conexión con la teoría de la capilaridad de Laplace hace más de cien años, su importancia en la teoría de fenómenos críticos data apenas de hace cuatro décadas aproximadamente. Sin embargo, a fin de describir la fuerza molecular o cohesiva introducida por Laplace, Van der Waals trabajó en la continuidad de las fases líquida y gaseosa hasta formular en su tesis doctoral en 1873 la famosa ecuación de estado que lleva su nombre. Con base en las características de esta ecuación [ecuación (10.12)] discutidas en el capítulo 10, representativas en forma cualitativa de las propiedades generales de los gases y líquidos, se pueden calcular sus exponentes críticos, puesto que su evaluación sólo requiere del conocimiento de una ecuación de estado. Debido a que esta tarea se realizó en el capítulo correspondiente del PTC (véanse los problemas 14.11, 12, 21 y 22), sólo mencionaremos aquí los resultados; el lector interesado puede consultar esta obra para los detalles matemáticos.
Entonces tenemos

$$\beta = \frac{1}{2} \qquad \delta = 3 \qquad \gamma = \gamma' = 1 \qquad \alpha = \alpha' = 0 \text{ (discont. finita)}$$

esto es, contrario al experimento, la curva de coexistencia es simétrica (una parábola) con respecto a la isócora crítica; la isoterma crítica es una cúbica consistente con la estructura de la ecuación de Van der Waals; la compresibilidad diverge como $(T - T_c)^{-1}$ pero con diferentes amplitudes, $C = 2C'$ y $C' = 2/9$, y el calor específico tiene una discontinuidad finita en $T = T_c$ cuya magnitud es $\Delta C_v = 9/2\, \mathcal{R}$. Este último resultado puede obtenerse a partir de la fórmula

$$C_V(V_l, T_c) - C_V(V_g, T_c) = T_c \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_{V_g}^{V_l} p\,dV \tag{14.14}$$

que al reescribirse en términos de las variables reducidas se transforma en

$$\Delta C_V = \frac{p_c V_c}{T_c} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (\phi_l - \phi_g) \tag{14.15}$$

Al emplear el valor de $\phi_l - \phi_g \cong 4(1-\theta)^{1/2}$, llevando a cabo las operaciones y recordando que $C_V(V_g, T_c) = 3/2\ \mathcal{R}$ se llega al resultado deseado.

Estos resultados, que por sí solos reflejan únicamente el comportamiento de un gas de Van der Waals alrededor del punto crítico, son muy importantes cuando se comparan con los obtenidos para una sustancia ferromagnética que obedece a la ecuación de Curie-Langevin

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 \tan h\ \frac{\mu\ (\mathcal{H}_m + \mathcal{H})}{2kT} \qquad (14.16)$$

donde $\mathcal{M}_0$ es $\mathcal{M}(T = 0, \mathcal{H} = 0)$, μ el momento magnético, $\mathcal{H}_m$ un parámetro indeterminado llamado el campo promedio y $\mathcal{H}$ el campo externo.

De nuevo, al usar la ecuación (14.16) para calcular los exponentes críticos (véanse los problemas 14.13, 22 y 23 del PTC) se obtienen los mismos valores que para el gas de Van der Waals. La diferencia entre ambos sistemas es que las amplitudes B, C, C' y D son diferentes y $\Delta C_v = \frac{3}{2}\mathcal{R}$. Así pues, excepto por las amplitudes, las cantidades termodinámicas descritas por dichos exponentes se comportan de manera similar para ambos sistemas, de naturaleza diferente y representados por dos ecuaciones de estado que aparentemente no tienen nada en común. Este resultado puede ser sólo coincidencia o reflejar algo más profundo respecto al comportamiento de la materia alrededor de puntos críticos.

Antes de discutir el origen de esta coincidencia apreciada hasta 1937 por Ginzburg y Landau, es conveniente mencionar que ya en 1900 había una evidencia concreta y clara de que los valores de los exponentes críticos obtenidos a partir de la ecuación de Van der Waals no concordaban con el experimento. En efecto, al trabajar con el CO_2, J. W. Verschaffelt hizo un análisis estadístico muy original de los datos existentes para esta sustancia, incluyendo los suyos, obtenidos entre 29.3 y 30.6°C, ¡a sólo 0.5°C de T_c! para mostrar que la ecuación más adecuada para la curva de coexistencia era

$$\varrho_l(T) - \varrho_g(T) \sim (T - T_c)^{0.367}$$

es decir, $\beta = 0.367$, en total desacuerdo con el valor de 0.5 predicho por la ecuación de Van der Waals. El mismo Verschaffelt mejoró el valor obtenido al demostrar que a medida que $T \to T_c$, β disminuía y entre 0.8° C y 0.4° C de T_c el valor más adecuado era 0.3337. Incluso, este autor afirmó que para obtener isotermas compatibles con esta forma de la curva de coexistencia la isoterma crítica corresponde a un valor de $\delta = 4.259$ ¡muy diferente del valor de 3! Tanto su análisis estadístico, redescubierto por Kouvel y Fischer en 1964, como los valores de β y δ propuestos por él, coinciden con los resultados obtenidos por la concepción moderna de estos fenómenos. Sin embargo, los descubrimientos de Verschaffelt

fueron ignorados en su época por razones que no se discutirán en este trabajo.

Ginzburg y Landau demostraron que la coincidencia en los resultados obtenidos para los exponentes críticos de sistemas tan diferentes como los estudiados aquí y otros como soluciones sólidas binarias, materiales ferroeléctricos, etc., podía explicarse de manera muy simple a partir de ciertas condiciones que debe satisfacer un potencial termodinámico, por ejemplo, la energía o función de Helmholtz del sistema. Ejemplificaremos la hipótesis de Ginzburg-Landau con un ferromagneto que, de acuerdo con la figura 14.2, tiene isotermas antisimétricas, es decir, la magnetización es una función impar de $\mathscr{H}$. Como la ecuación de estado es la primera derivada de F con respecto a la variable extensiva, esta propiedad se satisface si F es una función par de $\mathscr{M}$. En un fluido las características análogas no surgen del examen de las isotermas en el plano $p - V$ o $p - \varrho$, sólo en la representación $\mu - \varrho$ puede observarse dicha antisimetría.

Si suponemos que para cualquier sistema termodinámico, en la representación apropiada para exhibir la antisimetría de las isotermas, la función F es analítica en la variable extensiva, en la temperatura y además par en la variable extensiva, los exponentes críticos son semejantes a los de Van der Waals, independientemente del sistema empleado.

Vamos a estudiar el sólido magnético para el cual, en la representación T, $\mathscr{M}$, la función de Helmholtz se escribe como

$$F(T,\mathscr{M}) = \sum_{j=0}^{\infty} L_j(T)\mathscr{M}^j = L_o(T) + L_2(T)\mathscr{M}^2 + L_4(T)\mathscr{M}^4 + \ldots \quad (14.17)$$

pues F debe ser par en $\mathscr{M}$. Más aún

$$L_j(T) = \sum_{k=0}^{\infty} l_{jk}(T-T_c)^k = l_{jo} + l_{j\,1}(T-T_c) + \ldots \quad (14.18)$$

Consecuentemente

$$\mathscr{H} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathscr{M}}\right)_T = \sum_{j=0}^{\infty} jL_j(T)\,\mathscr{M}^{j-1} = 2\,L_2(T)\,\mathscr{M} + 4\,L_4(T)\,\mathscr{M}^3 + \ldots \quad (14.19)$$

y

$$\chi^{-1}{}_T = \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \mathscr{M}}\right)_T = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1)\,L_j(T)\mathscr{M}^{j-2} = 2L_2(T) + 12\,L_4(T)\,\mathscr{M}^2 + \ldots \quad (14.20)$$

Al considerar que

$$L_2(T) = l_{20} + l_{21}(T—T_c) + l_{22}(T—T)^2 + \ldots$$

$$L_4(T) = l_{40} + l_{41}(T—T_c) + l_{42}(T—T)^2 + \ldots$$

y al sustituir en la ecuación (14.29), obtenemos

$$\chi^{-1}_T(T, 0) = 2\left[l_{20} + l_{21}(T—T_c) + l_{22}(T—T_c)^2 + \ldots\right]$$

y como

$$\lim_{T \to Tc} \chi^{-1}_T\ (T, 0) = 0, \qquad l_{20} = 0$$

Con base en este resultado, la ecuación de estado (14.19) puede escribirse de la manera siguiente

$$\mathcal{H}(T,\mathcal{M}) = 2l_{21}(T—T_c)\,\mathcal{M} + 4\left[l_{40} + l_{41}(T—T_c) + \ldots\right]\mathcal{M}^3 + \ldots \quad (14.21)$$

El cálculo de los exponentes críticos para el sólido es inmediato. La curva de coexistencia se obtiene a partir de la ecuación (14.21) con $\mathcal{H}$ = 0 y los mismos términos dominantes, además de suponer que $T — T_c$ y $\mathcal{M}$ son pequeños. Así

$$\mathcal{M} = \sqrt{\frac{l_{21}}{2l_{40}}} \quad (T_c—T)^{½} \qquad (14.22)$$

que representa el valor β = ½ y la amplitud $B = \sqrt{\frac{l_{21}}{2l_{40}}}$ [(véase la ecuación (14.7)].

Para la suceptiblidad magnética obtenemos

$$\chi^{-1}_T(\mathcal{M},T) = 2l_{21}(T—T_c) + \ldots + 12\mathcal{M}^2(l_{40} + l_{41}(T—T_c) + \ldots) + \ldots (14.23)$$

a) si cuando $T > T_c$ $\mathcal{M} = 0$ y $\mathcal{H} = 0$, es evidente que

$$\chi^{-1}_T = 2l_{21}(T—T_c)$$

lo cual implica que $\gamma = 1$ y $C^{-1} = 2l_{21}$.
b) cuando $T < T_c$ y $\mathcal{M} \neq 0$, sustituimos la ecuación (14.22) para $\mathcal{M}$ en la ecuación (14.23) y obtenemos

$$\chi^{-1}_T = 2l_{21}\ (T_c—T) + \ ... + 6\ \frac{l_{21}}{l_{40}}\ (T—T_c) \left\{ l_{40} + l_{41}\ (T—T_c) + \ ... \right\}$$

$$\cong 4\ l_{21}\,(T_c—T)$$

lo cual implica que $\gamma' = 1$ y $C' = (4l_{21})^{-1}$, es decir, $C = 2C'$ como era de esperarse.

Si en la ecuación de estado hacemos $T = T_c$, obtenemos

$$\mathscr{H}(T_c, \mathscr{M}) = 4l_{40}\,\mathscr{M}^3 + ... \tag{14.24}$$

que implica $\delta = 3$ y $D = 4l_{40}$.

El cálculo del calor específico es más complicado pues se requiere calcular la segunda derivada de F con respecto a T. De acuerdo con la ecuación (14.17), al usar las expresiones para $L_2\,(T)$ y $L_4\,(T)$ y recordar que $l_{20} = 0$, obtenemos

$$F(T, \mathscr{M}) = l_{00} + l_{01}\,(T—T_c) + l_{02}(T—T_c)^2 + ... + \left\{ l_{21}\,(T—T_c) + ... \right\} \mathscr{M}^2 + \left\{ l_{40} + l_{41}\,(T—T_c) + ... \right\} \mathscr{M}^4 ...$$

de donde

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{\mathscr{M}} = 2l_{02} + 6l_{03}\,(T—T_c) + ... + (2l_{22} + ...)\mathscr{M}^2 + ... \tag{14.25}$$

Ahora bien, cuando $T > T_c$, $\mathscr{H} = 0$ que implica $\mathscr{M} = 0$ y $C_{\mathscr{M}} = —T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{\mathscr{M}}$

$$C_{\mathscr{M}} = C_{\mathscr{H}} = —2T\left[l_{02} + 3l_{03}\,(T—T_c) + ... \right] \tag{14.26}$$

Pero cuando $T < T_c$ y $\mathscr{M} \neq 0$ usamos la ecuación (14.22) para $\mathscr{M}^2$ en la ecuación (14.25) y obtenemos

$$C_{\mathscr{M}} = —T\left[2l_{02} + \left\{ 6l_{03} — \frac{l_{22}\,l_{21}}{l_{40}} \right\} (T—T_c) + ... \right]$$

Por otra parte

$$C_{\mathscr{H}} — C_{\mathscr{M}} = T\alpha^2_M\,\chi_T$$

con

$$\alpha_M = \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} = 2l_{21}\mathscr{M} + 4l_{41}\mathscr{M}^3 + ...$$

donde hemos usado las ecuaciones (14.19) y aquellas para L_2 (T) y L_4 (T), así como $\chi^{-1}{}_T = 4l_{21}\,(T_c—T)$. Al sustituir estos resultados, con base en la ecuación (14.22) para $\mathcal{M}^2$, obtenemos

$$C_{\mathcal{H}}—C_{\mathcal{M}} = \frac{l_{21}^2}{2l_{40}}T\left[1 + \mathcal{O}(T—T_c)\right] \qquad (14.27)$$

Si combinamos este resultado con la expresión arriba obtenida para $C_{\mathcal{M}}$ vemos que

$$C_{\mathcal{H}} = T\left[\frac{l_{21}^2}{2l_{40}} — 2l_{02}\right] + \mathcal{O}(T—T_c) \qquad (14.28)$$

Por último, al restar la ecuación (14.26) de la ecuación (14.28), obtenemos

$$\Delta C_{\mathcal{H}}(T = T_c, \mathcal{H} = 0) = \frac{l_{21}^2}{2l_{40}}T_c \qquad (14.29)$$

lo cual implica que $\alpha = \alpha' = 0$ y la discontinuidad es finita. Es decir, la hipótesis de Ginzburg-Landau indica que los exponentes críticos de cualquier ecuación de estado, analítica en la variable extensiva Y, son los mismos, independientemente del sistema empleado, en tanto que los valores de las amplitudes D, B, C, C', etc. dependerán de la forma de dicha ecuación. Como dijimos anteriormente, estos resultados no concuerdan con la forma experimental de la curva de coexistencia de fluidos reales, para la cual se sabía por el trabajo de Verschaffelt, corroborado por Goldhammer en 1910, que $\beta \sim ⅓$. A pesar de esto y debido al gran éxito de las hipótesis de Van der Waals, reflejadas no sólo en su ecuación de estado, sino en teorías relativas a líquidos, estados correspondientes, tensión superficial, teorías de mezclas multicomponentes y estados metaestables, las teorías clásicas de las transiciones de fase fueron determinantes hasta casi después de la Segunda Guerra Mundial.

Entre 1944 y 1950 comenzó a cuestionarse seriamente la validez de las teorías clásicas para explicar fenómenos críticos, gracias a dos eventos un tanto singulares. En 1944 el químico noruego L. Onsager afirmó que el calor específico de un modelo bidimensional, llamado el modelo de Ising, para un material ferro o antiferromagnético tiene una energía libre que no es una función analítica de la temperatura en la vecindad del punto crítico, y que esta no analiticidad se refleja en que el calor específico de este modelo varía como $\ln|T—T_c|$, es decir, tiene una singularidad logarítmica en el punto crítico. Debido a que la forma de la curva se asemeja a la letra lambda, a estas transiciones se les conoce como **transiciones** λ.

En 1965 el físico soviético P. Voronel obtuvo un resultado similar al realizar mediciones muy precisas del calor específico C_V del argón líquido alrededor de su temperatura crítica (véase la figura 14.4). Por otra parte, en 1945 E. A. Guggenheim analizó los datos experimentales que existían hasta esa fecha sobre las curvas de coexistencia de varios fluidos y redescubrió que esta curva era asimétrica con respecto a la línea $\varrho = \varrho_c$ y que el exponente β correspondía mejor al valor de ⅓ que a ½ como predecían las teorías clásicas (véase la figura 14.5).

Debido a que las características de la interacción entre los espines de los átomos vecinos que constituyen el modelo de Ising son de naturaleza diferente a las interacciones moleculares de ecuaciones de estado como

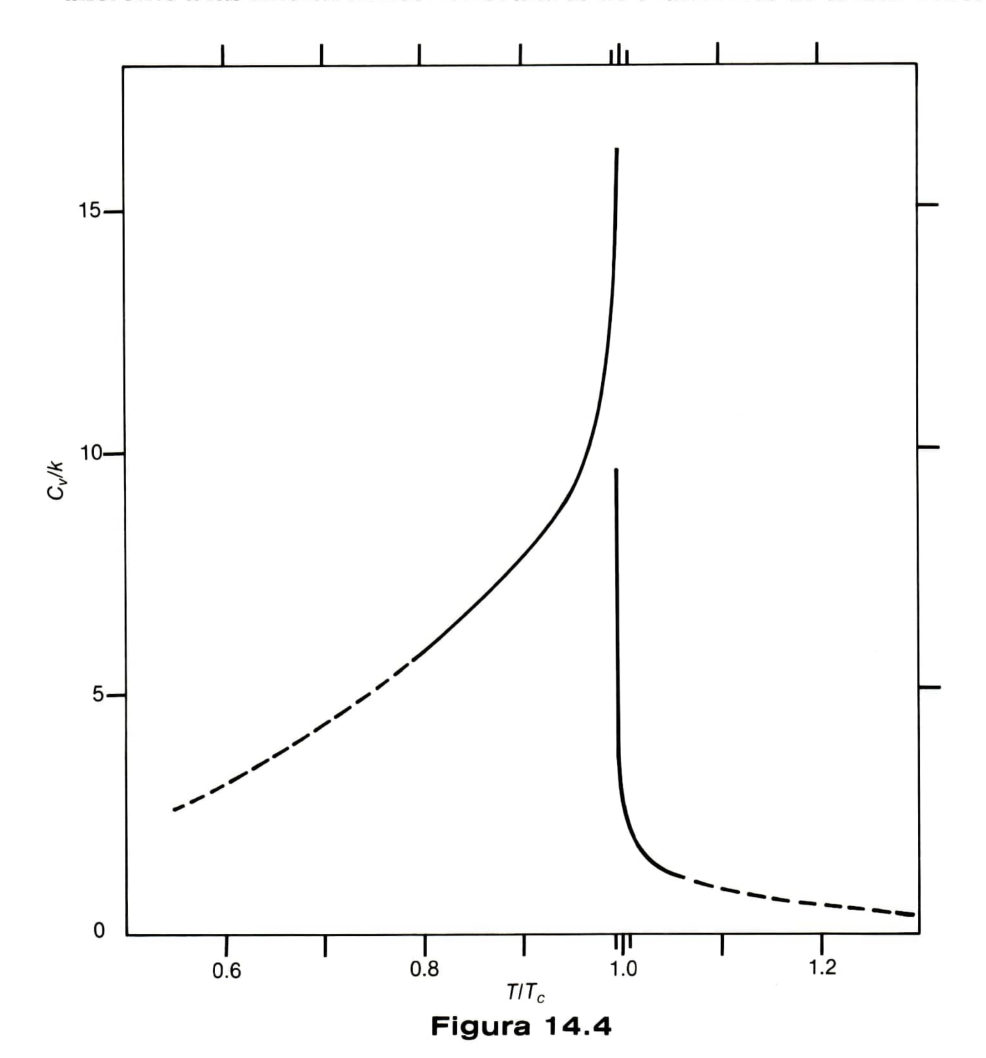


Figura 14.4

Figura 14.5

la de Van der Waals o de Curie-Langevin, el descubrimiento de Onsager generó una enorme cantidad de trabajo teórico en modelos similares al usado por él para estudiar transiciones de fase en materiales y anti-ferromagnéticos, en el gas de latiz, en aleaciones binarias sólidas y otros sistemas. Asimismo, el trabajo de Guggenheim produjo entre los experimentales la necesidad de medir con más precisión los exponentes críticos, de manera que desde aproximadamente 1954 hasta finales de la década pasada se trabajó bastante a fin de obtener mayor información sobre los fenómenos que ocurren en la vecindad de los puntos críticos.

Reconocida la imposibilidad de resumir aquí de manera completa todo lo ocurrido en esta área de la termofísica, en la tabla 14.1 se muestran algunos resultados significativos que ilustran el panorama general.

Tabla 14.1. Valores experimentales y teóricos para exponentes críticos

Exp. / Sistema	α	β	γ	δ
Fluidos				
He^3	0.115	0.358	1.17	4.26
He^4	0.101	0.354	1.18	4.34
Xe	0.101	0.329	1.23	4.74
CO_2	0.100	0.321	1.24	4.85
H_2O	0.105	0.3384	1.219	4.83
SF_6	0.11	0.358	1.17	4.26
Ferromagnetos				
Ni	0.104	0.378	1.35	4.22
EuS	0.15	0.33		
$CrBr_3$		0.368	1.215	4.31
Modelos teóricos				
Ising (2d)	0(log)	1/8 = 0.125	~ 7/4	15.0
G.R.*		0.325	1.241	4.82
Fluidos y ferromagnetos	0.125	0.320	1.20	5.00
Clásicos	0(disc.)	1/2 = 0.5	1.000	3.00

A partir de un examen de la tabla 14.1, se deducen las observaciones siguientes:

I. El orden de magnitud de los valores de los exponentes críticos es igual para todos los fluidos y ferromagnetos listados; además no hay diferencias sustanciales entre ambos grupos. Independientemente de las diferencias perceptibles entre los valores numéricos, los fluidos y los ferromagnetos parecen comportarse de manera similar en la vecindad de un punto crítico. En el lenguaje moderno se dice que ambos pertene-

* Grupo de Renormalización. Ver pág. 259.

cen a la misma **clase de universalidad** respecto a su comportamiento alrededor de $T = T_c$. Aunque la lista de la tabla 14.1 no es completa, es válido suponer que este fenómeno de universalidad ocurre para diferentes clases de sistemas.
II. Los valores de los exponentes β y δ, por completo diferentes de ½ y 3, respectivamente, indican que F, la función de Helmholtz, no puede ser una función analítica alrededor del punto crítico. Entonces, ¿cuál es la naturaleza de la función?
III. Aunque nos hemos referido sistemáticamente a cuatro exponentes críticos para sistemas simples, que tienen dos grados de libertad, ¿sólo dos de ellos son independientes? y ¿qué relación tienen entre sí?
IV. Debido a la naturaleza de estos resultados, ¿cómo pueden incorporarse al esquema general proporcionado por las leyes de la termodinámica clásica?

En las secciones siguientes analizaremos el procedimiento empleado para responder a las interrogantes planteadas por tan inusitados descubrimientos.

DESIGUALDADES TERMODINÁMICAS

A continuación demostraremos cómo las leyes de la termodinámica clásica conjuntamente con las definiciones propuestas para los exponentes críticos, generan una serie de desigualdades que confirman la característica señalada en el inciso III anterior; es decir, sólo dos de los exponentes críticos para sistemas simples son independientes. Para ello recordaremos varias propiedades de los potenciales termodinámicos.

DEFINICIÓN. Una función $f(x)$ es convexa si la semisuma de los valores de la función para dos puntos cualesquiera x_1 y x_2 es mayor o igual que el valor de la función en $\frac{x_1 \text{ y } x_2}{2}$. Esto es

$$\frac{f(x_1) + f(x_2)}{2} \geq f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \tag{14.30}$$

Si la función $-f(x)$ es convexa en x, entonces $f(x)$ es cóncava en x.

TEOREMA. La función de Helmholtz $F(T, V)$ es una función cóncava en T y convexa en V. La función de Gibbs $G(p, T)$ es cóncava en p y T.

Puesto que en límite cuando $x_2 \to x + dx$ y $x_1 \to x$, la desigualdad (14.30) implica que $f''(x) \geq 0$, a partir de las relaciones

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{V\varkappa_T} \geq 0 \qquad (14.31a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{C_v}{T} \leq 0 \qquad (14.31b)$$

puesto que $\varkappa_T \geq 0$ y $C_V \geq 0$ [véanse las ecuaciones (15.6) y (15.7)]. Esto prueba la afirmación para F. El lector puede realizar un análisis similar a fin de obtener las propiedades señaladas para G.

Consideremos ahora un sistema magnético para el cual sabemos que

$$C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} = -T\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} \left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}$$

Como $C_{\mathscr{M}} \geq 0$, mediante la relación cíclica obtenemos

$$C_{\mathscr{H}} \geq T\left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}^2 \frac{1}{\chi_T}$$

En el límite cuando $\mathscr{H} \to 0$

$$\lim_{\mathscr{H} \to 0} \left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \to \frac{d\mathscr{M}_0}{dT}$$

es la pendiente de la curva de magnetización para $T \leq T_c$. Por otra parte

$$\lim_{\mathscr{H} \to 0} \chi_T(\mathscr{H}, T) = \chi_T(0, T) = \chi_0(T) \qquad T \leq T_c$$

entonces

$$\ln C_{\mathscr{H}=0} \geq 2 \ln \frac{d\mathscr{M}_0}{dT} - \ln \chi_0(T) + \ln T \qquad (14.32)$$

Si introducimos las ecuaciones (14.7), (14.9) y (14.13) en este resultado con base en $C_{\mathscr{H}=0} = C_{\mathscr{M}=0}$, obtenemos

$$-\alpha' \ln(-\epsilon) \geq 2(\beta - 1)\ln(-\epsilon) + \ln \beta T + \gamma' \ln(-\epsilon) \geq 2(\beta - 1)\ln(-\epsilon) + \gamma' \ln(-\epsilon)$$

puesto que $\ln \beta T > 0$. Como $\ln(-\epsilon) < 0$ pues $-\epsilon < 1$, al dividir ambos miembros entre esta cantidad obtenemos

$$\alpha' \geq 2(1 - \beta) - \gamma'$$

o bien

$$\boxed{\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2} \tag{14.33}$$

que es la **desigualdad de Rushbrooke**. Los exponentes α', β y γ' no son independientes entre sí. Un análisis similar para $T > T_c$ muestra que

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \tag{14.34}$$

Para el mismo sistema consideremos ahora la curva de magnetización espontánea como función de T. De acuerdo con la figura 14.6 tomemos una temperatura $T_1 < T_c$ y llamemos $\mathcal{M}_1(T_1)$ a la magnetización correspondiente. Nótese que en este punto, $F\,(T_1, \mathcal{M}\,) = F\,(T_1, 0)$. Si desarrollamos $F\,(T, \mathcal{M}\,)$ en potencias de $\mathcal{M} - \mathcal{M}_0$ alrededor del punto P y recordamos que $\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T=T_1} = 0$, obtenemos

$$F\,(T, \mathcal{M}\,) = F\,(T, 0) + \tfrac{1}{2}\,\chi_T^{-1}\,(\mathcal{M} - \mathcal{M}_0)^2 + \ldots \tag{14.35}$$

Sea ahora T_2 tal que $T_1 \leq T_2 \leq T_c$, de manera que $\mathcal{M}_0(T_1) \geq \mathcal{M}_0\,(T_2)$. Como F es una función cóncava de la temperatura

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T=T_1} \geq \left(\frac{F\,(T_2, \mathcal{M}\,) - F\,(T_1, \mathcal{M}\,)}{T_2 - T_1}\right)$$

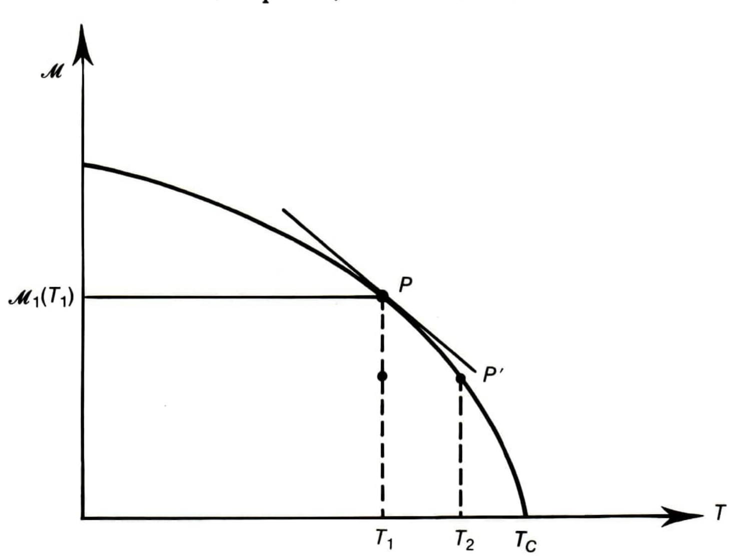


Figura 14.6

es decir, la pendiente de la curva en un punto es mayor que la secante. Como $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T=T_1} = -S(T_1, \mathcal{M}_1)$ obtenemos

$$(T_1 - T_2)\,S(T_1, \mathcal{M}_1) \geq F(T_2, \mathcal{M}_1) - F(T_1, \mathcal{M}_1)$$

Mediante un análisis similar alrededor de P' se obtiene la desigualdad

$$(T_2 - T_1)\,S(T_2, \mathcal{M}_2) \geq F(T_1, \mathcal{M}_2) - F(T_2, \mathcal{M}_2)$$

al sumar ambas desigualdades y notar que $F(T_1, \mathcal{M}_1) = F(T_1, \mathcal{M}_2) = F_0(T_1)$, pues $\mathcal{H} = 0$, obtenemos el resultado siguiente

$$\frac{S(T_2) - S(T_1)}{T_2 - T_1} \geq \frac{F(T_2, \mathcal{M}_2) - F(T_1, \mathcal{M}_1)}{(T_2 - T_1)^2}$$

donde hemos omitido la magnetización en el argumento de S y dividido el resultado entre $T_2 - T_1$. Al aplicar la ecuación (14.35) en este resultado, obtenemos

$$\frac{S(T_2) - S(T_1)}{T_2 - T_1} \geq 1/2\,\chi_T^{-1}\left[\frac{\mathcal{M}_2 - \mathcal{M}_1}{T_2 - T_1}\right]^2 \tag{14.36}$$

que conduce a la desigualdad de Rushbrooke si $T_2 = T_1 + dT$. Ahora bien si en la ecuación (14.36) $T_2 = T_c$ y recordamos que en T_c $\mathcal{M} = 0$, obtenemos

$$F(T_c, 0) - F(T_1, \mathcal{M}_1) \leq (T_c - T_1)\left[S(T_c, 0) - S(T_1, \mathcal{M}_1)\right]$$

Por otra parte, de $\mathcal{H} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}}\right)_T$

$$F(T_c, \mathcal{M}_1) - F(T_c, 0) = \int_0^{\mathcal{H}} \mathcal{H}\, d\mathcal{M}$$

En $T \sim T_c$, la ecuación (14.11) establece que $\mathcal{H} \sim |\mathcal{M}|^{\delta}$ y la ecuación (14.7) que $\mathcal{M} \sim (-\epsilon)^{\beta}$. Entonces

$$F(T_c, \mathcal{M}_1) - F(T_c, 0) \cong (-\epsilon)^{\beta(\delta+1)}$$

A partir de $C_{\mathcal{M}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}}$, se obtiene

$$S(T_1, \mathcal{M}_1) - S(T_c, 0) = \int_{T_c}^{T_1} \frac{C_{\mathcal{M}}}{T}\, dT$$

y mediante la ecuación (14.13), $C_{\mathcal{M}} \approx (-\epsilon)^{-\alpha'}$ y $\dfrac{C_{\mathcal{M}}}{T} \cong \dfrac{1}{(T-T_c)^{\alpha'}}$ si $T \cong T_c$. Por consiguiente

$$S\,(T_1, \mathcal{M}_1) - S\,(T_c, 0) \cong -\,|T_1 - T_c|^{1-\alpha'} \text{ para } \alpha' < 1$$

Al sustituir estos resultados en la última desigualdad, obtenemos

$$(-\epsilon)^{\beta(\delta+1)} \leq +(-\epsilon)^{2-\alpha'}$$

y por los mismos argumentos empleados en el caso anterior

$$\beta(\delta + 1) \geq -\alpha' + 2$$

o

$$\boxed{\alpha' + \beta\,(\delta + 1) \geq 2} \qquad (14.37)$$

que es la **desigualdad de Griffiths**. De nuevo, este resultado muestra que α', β y δ no son independientes.
Al combinar las ecuaciones (14.33) y (14.37), se obtiene la **desigualdad de Widom**

$$\beta\,(\delta - 1) \geq \gamma' \qquad (14.38)$$

Estas desigualdades muestran que sólo dos exponentes críticos son independientes. El lector puede verificar fácilmente que los valores para estos exponentes consignados en la tabla 14.1 son correctos, con excepción de los correspondientes al modelo de Ising en dos dimensiones, por lo cual este modelo no es adecuado para describir a un sistema ferromagnético en la vecindad de su punto crítico. Es importante señalar que existen otros exponentes críticos asociados con cantidades termodinámicas que no hemos considerado aquí por estar fuera de los alcances de esta obra.

FUNCIONES HOMOGÉNEAS GENERALIZADAS HIPÓTESIS DE ESCALAMIENTO

A fin de estudiar la forma en que los resultados presentados en la tabla 14.1 pueden incorporarse dentro de un esquema global compatible con las leyes de la termodinámica clásica, que a la vez puede dar una descripción general de los incisos I — IV señalados anteriormente,

realizaremos un breve repaso de varios conceptos de la teoría de funciones.

DEFINICIÓN. Una función $f(r)$ es homogénea en una región R si para cualquier $\lambda > 0$, $f(\lambda r) = g(\lambda) f(r)$, donde $g(\lambda)$ es una función no especificada de λ.

Obsérvese que esta definición implica que para una determinada $f(r)$ podemos conocer la función en cualquier punto r si se conocen la función en un punto cualquiera r_0 y $g(\lambda) = \dfrac{f(\lambda r_0)}{f(r_0)}$. Si además suponemos que f es una función continua en R, entonces $g(\lambda) = \lambda^p$, donde p es una constante llamada el **grado de homogeneidad de la función.** En efecto, por definición

$$f\left[(\lambda\mu)r\right] = g(\lambda)\, g(\mu) f(r) = g(\lambda\mu) f(r)$$

para λ y μ arbitrarias. Entonces, g satisface la ecuación funcional

$$g(\lambda)\, g(\mu) = g(\lambda\mu)$$

Al derivar respecto a μ

$$g(\lambda)\, g'(\mu) = \lambda\, g'(x) \qquad x = \lambda\mu$$

Si $\mu = 1$ y $g'(\mu = 1) = p = \text{const.}$

$$g(\lambda)\, p = \lambda g'(\lambda)$$

cuya solución es

$$g(\lambda) = \lambda^p c$$

donde c es una constante. Como $g'(\lambda = 1) = p = cp\lambda^{p-1}$, $c = 1$ y $g(\lambda) = \lambda^p$. Para dos o más variables, $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y)$, etc. Para las funciones termodinámicas habituales, sabemos que $p = 1$.

DEFINICIÓN. Una función $f(x, y)$ es homogénea generalizada si para dos números reales arbitrarios a y b se cumple que

$$f(\lambda^a x, y\lambda^b) = \lambda f(x, y) \tag{14.39}$$

Esta definición es unívoca porque sus formas alternativas son equivalentes. En efecto

$$f(\lambda^a x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y)$$

pero si $\lambda \to \lambda'^{1/p}$

$$f[(\lambda')^{a/p}x, (\lambda')^{1/p}y] = \lambda' f(x, y)$$

y lo mismo sucede para

$$f(\lambda x, \lambda^b y) = \lambda^p f(x, y)$$

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda^p f(x, y)$$

La teoría moderna de los fenómenos críticos está respresentada por la **hipótesis de escalamiento**, la cual requiere que cualquier potencial termodinámico se comporte como una función homogénea generalizada *en la vecindad* de un punto crítico. Así, para la función de Gibbs de un sistema magnético

$$G(\lambda^{a_\epsilon}\epsilon, \lambda^{a_{\mathcal{H}}}\mathcal{H}) = \lambda G(\epsilon, \mathcal{H}) \tag{14.40}$$

para a_ϵ y $a_{\mathcal{H}}$ *arbitrarios*. Esta hipótesis, formulada hace aproximadamente 20 años por Widom, Domb y otros investigadores, es de naturaleza experimental y tiene tres consecuencias de enorme importancia:

a) Todos los exponentes críticos pueden expresarse en términos de a_ϵ y $a_{\mathcal{H}}$.
b) Las desigualdades entre los exponentes críticos se convierten en igualdades, y además $\alpha = \alpha'$, $\gamma = \gamma'$.
c) Las ecuaciones de estado en la vecindad de $T = T_c$ *no* son funciones analíticas en T.

Demostremos el siguiente teorema:

TEOREMA. Si $f(x, y)$ es una función homogénea generalizada, también lo es su transformada de Legendre $g(u, y)$, donde

$$g\left[u(x, y), y\right] = f(x, y) - xu(x, y)$$

y

$$u(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$

DEMOSTRACIÓN. Por hipótesis

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y) = g\left[u\ (\lambda^a x, \lambda^b y), \lambda^b y\right] + \lambda^a x u\ (\lambda^a x, \lambda^b y)$$

y

$$u\ (\lambda^a x, \lambda^b y) = \frac{\partial}{\partial\ (\lambda^a x)} f\ (\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda^{1-a} \frac{\partial}{\partial x} f\ (x, y) = \lambda^{1-a} u\ (x, y)$$

Al sustituir este resultado en la última igualdad del primer renglón, obtenemos

$$g\left[\lambda^{1-a} u\ (x, y), \lambda^b y\right] = \lambda f\ (x, y) - \lambda x u\ (x, y) \qquad q.e.d.$$

A partir de este resultado se deduce la naturaleza física de la hipótesis de escalamiento. Si G es una función homogénea generalizada, como $G = F + p\,V$

$$F\ (\lambda^{a_\epsilon} \epsilon, \lambda^{a_k} \mathcal{M}) = \lambda\ F\ (\epsilon, \mathcal{M})$$

donde $a_{\mathcal{M}} = 1 - a_{\mathcal{H}}$, y así sucesivamente para cualquier potencial termodinámico.

Ahora vamos a obtener la relación entre los exponentes críticos y los coeficientes a_ϵ y $a_{\mathcal{H}}$ para un sistema magnético, utilizando la ecuación (14.40). Si deferenciamos esta ecuación con respecto a $\mathcal{H}$ y recordamos que $\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}}\right)_T$, obtenemos

$$\lambda^{a_{\mathcal{H}}} \frac{\partial\{(G\lambda^{a_\epsilon} \epsilon, \lambda^{a_{\mathcal{H}}} \mathcal{H})\}}{(\partial \lambda^{a_{\mathcal{H}}} \mathcal{H})} = \lambda^{a_{\mathcal{H}}} \mathcal{M}\ (\lambda^{a_\epsilon} \epsilon, \lambda^{a_{\mathcal{H}}} \mathcal{H}) = \lambda\ \mathcal{M}\ (\epsilon, \mathcal{H}) \qquad (14.41)$$

Cuando $T < T_c$ y $\mathcal{H} = 0$ de manera que los exponentes β y δ están definidos por las ecuaciones (14.7) y (14.11) con $\epsilon < 0$, tenemos

$$\mathcal{M}\ (\epsilon, 0) = \lambda^{a_{\mathcal{H}} - 1}\ \mathcal{M}\ (\lambda^{a_\epsilon} \epsilon, 0)$$

para a_ϵ arbitrario. Si escogemos $\lambda = \left(-\frac{1}{\epsilon}\right)^{1/a_\epsilon}$ obtenemos

$$\mathcal{M}\ (\epsilon, 0) = (-\epsilon)^{(1 - a_{\mathcal{H}})/a_\epsilon}\ \mathcal{M}\ (-1, 0)$$

que comparada con la ecuación (14.7) da

$$\beta = \frac{1 - a_{\mathcal{H}}}{a_\epsilon} \qquad (14.42)$$

y

$$B\,\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}(-1, 0)$$

que es una constante de momento irrelevante.

Por otra parte, si en la ecuación (14.41) $\epsilon = 0$, obtenemos

$$\mathcal{M}(0, \mathcal{H}) = \lambda^{a_{\mathcal{H}}-1}\,\mathcal{M}(0, \lambda^{a_{\mathcal{H}}}\mathcal{H})$$

para λ arbitraria. Si $\lambda = (\mathcal{H})^{-1/a_{\mathcal{H}}}$ el resultado anterior se reduce a

$$\mathcal{M}(0, \mathcal{H}) = \mathcal{H}^{\frac{1}{a_{\mathcal{H}}}(1-a_{\mathcal{H}})}\,\mathcal{M}(0, 1)$$

que comparado con la ecuación (14.11) la amplitud $D = \mathcal{M}(0, 1)$, pero

$$\delta = \frac{1-a_{\mathcal{H}}}{a_{\mathcal{H}}} \tag{14.43}$$

Al combinar las ecuaciones (14.42) y (14.43), obtenemos

$$\boxed{a_{\mathcal{H}} = \frac{1}{\beta}\frac{1}{1+\delta}} \qquad \boxed{a_{\epsilon} = \frac{\delta}{1+\delta}} \tag{14.44}$$

esto es, basta conocer β y δ para determinar $a_{\mathcal{H}}$ y a_{ϵ}.

Si derivamos la ecuación (14.41) por segunda vez respecto a $\mathcal{M}$ y recordamos que $\chi_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{H}^2}\right)_T$, obtenemos

$$\lambda^{2a_{\mathcal{H}}}\chi_T(\lambda^{a_{\epsilon}}\epsilon, \lambda^{a_{\mathcal{H}}}\mathcal{H}) = \lambda\chi_T(\epsilon, \mathcal{H}) \tag{14.45}$$

Si partimos de $\mathcal{H} = 0$ y $\lambda\,(-\epsilon)^{-1/a_{\epsilon}}$ para tener $T<T_c$ la ecuación (14.45) se reduce a

$$\chi_T(\epsilon, 0) = (-\epsilon)^{-2(a_{\mathcal{H}}-1)/a_{\epsilon}} \qquad \chi_T(-1, 0)$$

que al compararla con la ecuación (14.9) para $T<T_c$ permite expresar C' en términos de la constante $\chi_T(-1, 0)$ y además

$$\gamma' = \frac{2a_{\mathcal{H}}-1}{a_{\epsilon}} = \beta(\delta - 1) \tag{14.46}$$

que es la segunda igualdad obtenida al sustituir $a_{\mathcal{H}}$ y a_{ϵ} por sus valores dados en la ecuación (14.44). Ésta es la **igualdad** (antes desigualdad) **de Widom**. Si repetimos el análisis con base en $\lambda = \epsilon^{-1/a_{\epsilon}}$ ($\epsilon>0$), obtenemos

$$\gamma = \frac{2a_{\mathcal{H}}-1}{a_\epsilon} = \gamma'$$

esto es, $\gamma = \gamma'$, como habíamos afirmado con anterioridad. Nótese que aquí $C \sim \chi_T(1, 0)$ que no es igual al $2C'$.

De acuerdo con

$$T_c^2 \frac{C_{\mathcal{H}}}{T} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2}\right)_{\mathcal{H}} = T_c\left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon}\right)_{\mathcal{H}}$$

al derivar dos veces la ecuación (14.40) con respecto a ϵ y multiplicar ambos miembros por $T_c^2\, T^{-1}$, obtenemos

$$\lambda^{2a_\epsilon} C_{\mathcal{H}}(\lambda^{a_\epsilon}\epsilon, \lambda^{a_{\mathcal{H}}}\mathcal{H}) = \lambda\, C_{\mathcal{H}}(\epsilon, \mathcal{H}) \tag{14.47}$$

Si ahora tomamos $\mathcal{H} = 0$ y $T < T_c$, $\epsilon < 0$

$$\lambda^{2a_\epsilon} C_{\mathcal{H}}(\lambda^{a_\epsilon}\epsilon, 0) = \lambda\, C_{\mathcal{H}}(\epsilon, 0)$$

y elegimos $\lambda = (-\epsilon)^{1/a_\epsilon}$ se reduce a

$$C_{\mathcal{H}}(\epsilon, 0) = (-\epsilon)^{\frac{2a_\epsilon - 1}{a_\epsilon}} C_{\mathcal{H}}(-1, 0)$$

que comparada con la ecuación (14.13) para $T < T_c$ conduce a que

$$\alpha' = \frac{2a_\epsilon - 1}{a_\epsilon} = 2 - \beta(1 - \delta)$$

donde hemos empleado la ecuación (14.44) para a_ϵ^{-1}. Este resultado es la **igualdad de Griffiths** $\alpha' + \beta(1 + \delta) = 2$. Si realizamos el mismo análisis para $T > T_c$, $\lambda = (\epsilon)^{1/a_\epsilon}$ y $\alpha = 2 - \beta(1 - \delta)$, es decir, $\alpha = \alpha'$. Con base en las igualdades de Widom y Griffiths se obtiene la **igualdad de Rushbrooke**

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

Con estos resultados se demuestran las dos primeras consecuencias de la hipótesis de escalamiento. Conviene insistir en que para una sustancia pura basta con medir o calcular 2 de los exponentes críticos para obtener los restantes. En la práctica los exponentes más fáciles de medir son β y γ. De hecho, un examen de la tabla 14.1 muestra que $\alpha \neq 0$ y, por lo tanto, la singularidad del calor específico no es estrictamente logarítmica.

El análisis de la ecuación de estado en la vecindad del punto crítico está basado en la extensión de una propiedad de las funciones homogéneas a las funciones homogéneas generalizadas. Dicha propiedad es que si $f(x, y)$ es homogénea de grado p

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y)$$

Si $\lambda = 1/y$ (o $1/x$), entonces

$$f\left(\frac{x}{y}, 1\right) = y^{-p} f(x, y)$$

es decir, la función se puede expresar en términos de una función que sólo depende del parámetro adimensional $z = x/y$. Al denotar $f(z, 1) \equiv F(z)$, se obtiene

$$f(x, y) = y^p F(z)$$

es decir, $f(x, y)\, y^{-p}$ es una función "universal" del parámetro adimensional z.

Para funciones homogéneas generalizadas existe una propiedad similar que vamos a obtener para un sistema magnético mediante la ecuación (14.40) que se cumple para λ arbitraria. Si $\lambda = |\epsilon|^{-1/a_\epsilon}$, esta ecuación se transforma en

$$\mathcal{M}(\epsilon, \mathcal{H}) = |\epsilon|^{\frac{1-a_{\mathcal{H}}}{a_\epsilon}} \mathcal{M}\left(\frac{\epsilon}{|\epsilon|}, \frac{\mathcal{H}}{|\epsilon|^\Delta}\right)$$

donde $\Delta \equiv \dfrac{a_{\mathcal{H}}}{a_\epsilon} = \beta\delta$. Debido a que $\dfrac{1-a_{\mathcal{H}}}{a_\epsilon} = \beta$ [confróntese la ecuación (14.42)] podemos definir una "magnetización escalada" m y un campo magnético escalado h mediante las expresiones

$$m = \frac{\mathcal{M}(\epsilon, \mathcal{H})}{|\epsilon|^\beta} \qquad h = \frac{\mathcal{H}}{|\epsilon|^\Delta} \tag{14.48}$$

Entonces

$$m = \mathcal{M}(\pm 1, h) \equiv F_\pm(h) \tag{14.49}$$

Esta ecuación, que es uno de los resultados más importantes de la hipótesis de escalamiento, implica que si para un determinado sistema (magnético) realizamos las gráficas de *todas* las isotermas cercanas al punto crítico, éstas deben caer en una sola curva; resultado similar al

principio de estados correspondientes estudiado en el capítulo 10. La confirmación experimental de la ecuación (14.49) se ha observado en el Ni y en el $CrBr_3$, entre otros, y las gráficas correspondientes pueden consultarse en la obra de Stanley y citada en la bibliografía. Vale la pena ejemplificar aquí los resultados obtenidos con el $CrBr_3$. Si escribimos la ecuación (14.49) en la forma

$$h = f_{\pm}(m) \qquad f_{\pm} \equiv F_{\pm}^{-1} \tag{14.50}$$

y proponemos

$$h = b_1 m + b_3 m^3 + b_5 m^5 + \ldots$$

la ecuación de estado, de acuerdo con las ecuaciones (14.48), es

$$\mathscr{H} = b_1 \mathscr{M} |\epsilon|^{\gamma} + b_3 \mathscr{M}^3 |\epsilon|^{\gamma-2\beta} + b_5 \mathscr{M}^3 |\epsilon|^{\gamma-4\beta} + \ldots \tag{14.51}$$

que *no es analítica* en T y se ajusta a los datos experimentales, de manera que la universalidad en las isotermas formulada por la ecuación (14.50) se cumple cuando

$$\beta = 0.368 \pm 0.005 \qquad \delta = 4.28 \pm 0.1 \qquad \gamma = 1.215 \pm 0.015$$

valores de los exponentes críticos completamente consistentes con los consignados en la tabla 14.1. Resultados similares se obtienen para el Ni, EuS y otros materiales magnéticos.

HIPÓTESIS DE ESCALAMIENTO EN FLUIDOS

En la sección anterior se discutieron la hipóteis de escalamiento y sus principales consecuencias con base en el comportamiento de sistemas magnéticos, pues, como dijimos anteriormente, para estos sistemas en la presentación $\mathscr{M}$—$\mathscr{H}$ las isotermas son antisimétricas con respecto a la isócora crítica. En los fluidos esto no ocurre en la representación p—V o p—ϱ y por ello el análisis de dicha hipótesis es más complicado. En efecto, de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Duhem

$$SdT—Vdp + Nd\mu = 0$$

que dividido entre V proporciona

$$dp = sdT + \varrho\, d\mu$$

con $s = \dfrac{S}{V}$ y $\varrho = \dfrac{N}{V} = \left(\dfrac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T$. Si realizamos una transformación de Legendre respecto a la representación (T, ϱ), obtenemos

$$d\left(\frac{F}{V}\right) = -sdT + \mu\, d\,\varrho \tag{14.52}$$

donde F es la función de Helmholtz y $\mu = \mu\,(T, \varrho)$. Precisamente en esta representación las isotermas del fluido real son antisimétricas y, por lo tanto, la función $F^* \equiv \dfrac{F}{p_c V}$ debe satisfacer los requisitos de la hipótesis de escalamiento. El factor p_c, la presión crítica, sólo se ha introducido por razones de dimensionalidad. Al considerar $\Delta\varrho^* \equiv \dfrac{\varrho - \varrho_c}{\varrho_c}$, la ecuación correspondiente a la ecuación (14.40) es

$$F^*\ (\lambda^{a_\rho}\Delta\quad ^*, \lambda^{a_\epsilon}\epsilon) = \lambda F^*\ (\Delta\quad ,\epsilon) \tag{14.53}$$

y mediante un análisis idéntico al de la sección anterior se obtiene

$$a_\rho = \frac{1}{\delta + 1} = \frac{\beta}{2-\alpha} \qquad a_\epsilon = \frac{1}{\beta(\delta+1)} = \frac{1}{2-\alpha} \tag{14.54}$$

donde se ha utilizado la igualdad de Griffiths para escribir las segundas igualdades.

Si definimos las siguientes cantidades

$$s^* = \frac{T_c s}{p_c}, \qquad T^* = \frac{T}{T_c}, \qquad \mu^* = \frac{\mu \varrho_c}{p_c}$$
$$\Delta\mu^* = \mu^* - \mu^*\,(\varrho_c, T^*\,) \tag{14.55}$$

al dividir la ecuación (14.52) entre p_c y sumar y restar $\mu^*\,(\varrho_c, T)$ al coeficiente de $d\varrho = \varrho_c d\,(\Delta\varrho^*\,)$, obtenemos

$$dF^* = -s^*\,dT + (\Delta\mu^* + \mu^*\,(\varrho_c, T^*\,))\; d\,(\Delta\varrho^*\,)$$

por lo tanto

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial(\Delta\varrho^*\,)}\right)_{T^*} = \mu^*\,(\varrho_c, T^*) + \Delta\,\mu^*$$

Como $\mu^* (\varrho_c, T^*)$ es una cantidad irrelevante, redefinimos F^* de la manera siguiente

$$F^* = F_0^* (T) + \mu^* (\varrho_c, T^*) + F^*_{sing}(\Delta\varrho^*, \epsilon)$$

entonces

$$\left(\frac{\partial F^*_{sing}}{\partial(\Delta\varrho^*)}\right)_{T^*} = \Delta \mu^* \tag{14.56}$$

esto es, F^*_{sing} es la parte de F que representa el comportamiento no analítico de la ecuación de estado en $T \sim T_c$ y $F^*_0(T)$ la que representa el comportamiento analítico lejos de T_c.

De acuerdo con la discusión de la tercera sección de este capítulo

$$F^*_{sing}(-\Delta\varrho^*, \epsilon) = F^*_{sing}(\Delta\varrho^*, \epsilon) \tag{14.57}$$

y

$$\Delta\mu^* (-\Delta\varrho^*, T^*) = -\Delta\mu^* (\Delta\varrho^*, T^*)$$

es decir, F_{sing} es simétrica en $\Delta\varrho^*$ en tanto que $\Delta\mu^*$, la ecuación de estado en esta representación, es antisimétrica con respecto a la isócora crítica. Estas relaciones de simetría se cumplen dentro de un intervalo de valores de ϱ^* y T^* que depende de la naturaleza del fluido y de la precisión de los datos experimentales. En la actualidad es válido afirmar que la región crítica dentro de la cual se satisfacen estas condiciones es de $\Delta\varrho^* = \pm 0.25$ y $|\epsilon| = 3 \times 10^{-3}$.

Si aplicamos la ecuación (14.53) a F^*_{sing} y escogemos $\lambda = \left(\frac{1}{\Delta\varrho^*}\right)^{\delta+1}$, obtenemos

$$F^*_{sing}(\Delta\varrho^*, \epsilon) = (\Delta\varrho^*)^{\delta+1} F_{sing}(1, x) \tag{14.58}$$

con

$$x = \frac{\epsilon}{(\Delta\varrho^*)^{\beta}} \tag{14.59}$$

donde empleamos las ecuaciones (14.54). Si ahora escogemos F_{sing} $(1, \chi)$ como

$$F_{sing} = Da\left(\frac{x}{x_0}\right) \tag{14.60}$$

con $x_0 = \frac{|\epsilon|}{|\Delta\varrho^*|^{1/\beta}_{coex}}$, es decir, $|\Delta\varrho *|_{coex} = \pm B|\epsilon|^{\beta}$ obtenemos

$$x_0 = B^{-1/\beta} \tag{14.61}$$

donde empleamos la ecuación (14.6). En esta forma

$$F^*_{sing}(\Delta\varrho^*, \epsilon) = (\Delta\varrho^*)^{\delta+1} Da\left(\frac{x}{x_0}\right)$$

y por consiguiente, a partir de la ecuación (14.56), obtenemos

$$\Delta\mu^* = \Delta\varrho^* |\Delta\varrho^*|^{\delta-1} Dh\left(\frac{x}{x_0}\right) \tag{14.62}$$

donde D es la amplitud de la isoterma crítica y $h(w)$ una función relacionada con $a(w)$ por la ecuación

$$\beta h(w) = -w\frac{da}{dw} + \beta(\delta + 1)\, a(w) \tag{14.63}$$

tal que $h(0) = 1$, una condición de normalización a lo largo de la isoterma crítica.

Con base en la ecuación (14.62) inferimos que al realizarse las gráficas de los valores experimentales de $\Delta\mu^* \; [\Delta\varrho^* |\Delta\varrho^*|^{\delta-1}]^{-1}$vs. $\frac{x}{x_0}$, todas las isotermas para un fluido simple en la vecindad de T_c deben coincidir en una sola curva. Esto se ha verificado para varios fluidos y en la figura 14.7 se muestra el ejemplo del He^4, de acuerdo con $\beta = 0.355$ y $\gamma = 1.19$. Así pues, la "universalidad" predicha por la hipótesis de escalamiento también se cumple para los fluidos.

El problema central en el estudio de las propiedades de los fluidos en la región crítica consiste en determinar las funciones de escalamiento $a(w)$ o $h(w)$. Debido a que en la actualidad no hay una teoría microscópica capaz de predecir dichas funciones, se ha recurrido a la formulación de expresiones empíricas aproximadas sujetas a una serie de condiciones asociadas a la estabilidad termodinámica del fluido, y a condiciones de analiticidad fuera de la región crítica. Este trabajo, aún en proceso, es muy técnico para ser discutido aquí, no obstante enunciaremos una conclusión muy importante obtenida en los últimos años que se conoce como la **hipótesis de universalidad**: Los exponentes críticos y la función $h\left(\frac{x}{x_0}\right)$ que aparecen en la ecuación (14.62) deben ser los mismos para un conjunto de fluidos; por consiguiente, si se realiza la gráfica (14.7) para diferentes fluidos, todas las curvas deben coincidir

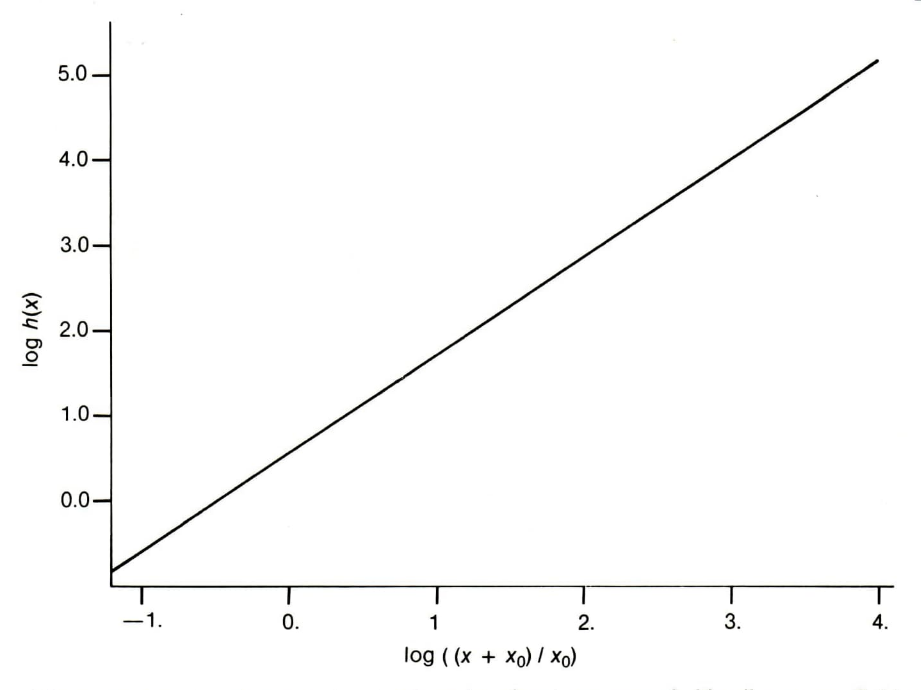


Figura 14.7. Curva ajustada a las isotermas del helio para $5.11 \leq T_c \leq 5.317$ K con $\delta = 4.45$, $\beta = 0.359$ y $T_c = 5.1884$ K.

con una selección apropiada de los factores de escala ajustables, D y x_0. Como se muestra en la figura 14.8, en la región crítica definida por $5 \times 10^{-4} \leq |\epsilon| \leq 3 \times 10^{-3}$ y $|\Delta\varrho^*| \leq 0.25$ esta hipótesis se ha confirmado para ocho fluidos con valores de los exponentes críticos dados por

$$\alpha = 0.10 \pm 0.04 \qquad \beta = 0.335 \pm 0.007$$
$$\gamma = 1.19 \pm 0.03 \qquad \delta = 4.35 \pm 0.10 \tag{14.64}$$

Estos resultados aunque no son definitivos parecen confirmar que toda una clase de fluidos pertenecen a lo que se llama una **clase de universalidad**

PROBLEMAS ABIERTOS. PERSPECTIVAS

Las discusiones presentadas en las secciones anteriores muestran con toda claridad que no se ha comprendido por completo el problema general del comportamiento de sistemas en la vecindad de puntos críticos, no obstante en la actualidad se investiga activamente al respecto.

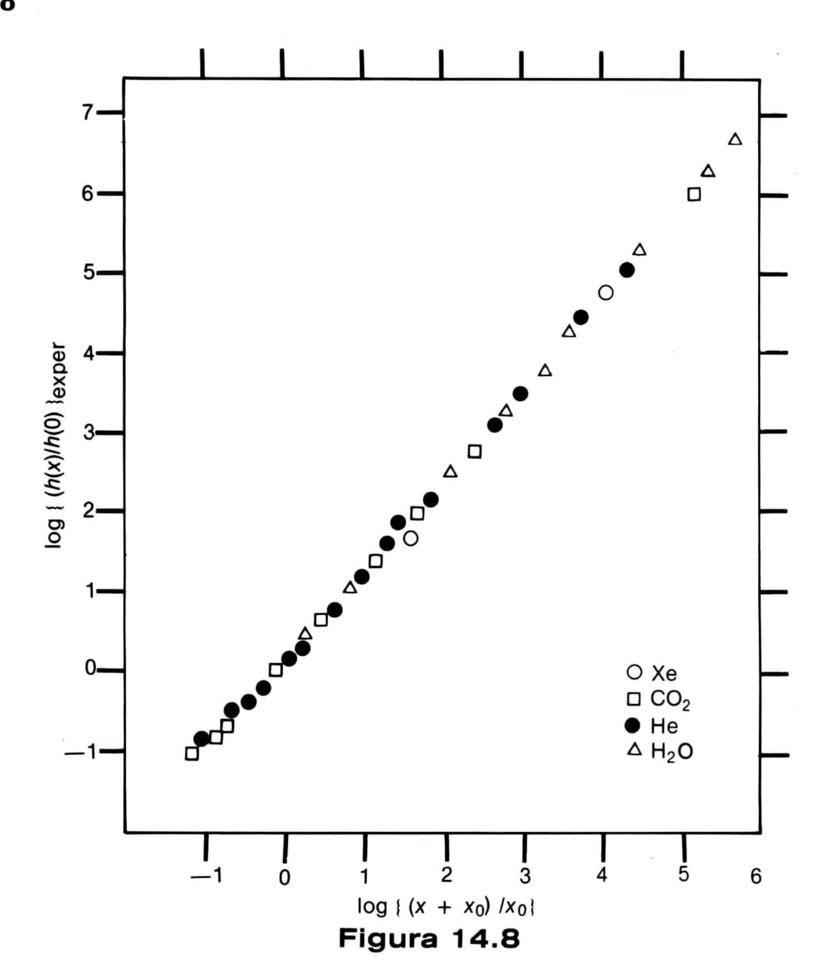


Figura 14.8

Como es obvio que no podemos presentar resultados conclusivos, nos limitaremos a señalar algunos de los puntos más relevantes y de mayor actualidad en el tema.

La experimentación realizada en los últimos años confirma que hay fluidos que no están en concordancia con la hipótesis de universalidad. Por ejemplo, mediciones hechas de tres maneras independientes para la curva de coexistencia del SF_6 muestran que en la región $2 \times 10^{-5} \leq |\epsilon| \leq 5 \times 10^{-2}$, $\beta = 0.34 \pm 0.001$, valor muy inferior a 0.355. Curiosamente, para mezclas binarias $\beta = 0.34$ es la regla y no la excepción. Para el He^3 mediante mediciones muy precisas de datos pVT se han obtenido por dispersión de luz los valores $\gamma = 1.14$ y $\gamma = 1.22$. Estas discrepancias han producido que varios autores introduzcan correcciones a la hipótesis de escalamiento cuando se tienen medidas en un intervalo donde la validez asintótica de la leyes de escalamiento no es correcta.

Hasta ahora los resultados son promisorios, y en el SF_6 parecen corregir las diferencias señaladas.

El problema más relevante que ha surgido consiste en que el índice β disminuye cuando $|\epsilon| \rightarrow 0$. En experimentos muy precisos de los perfiles de gradiente en la densidad del Xe, CO y SF_6, así como en el intervalo de $-1.5 \times 10^{-5} < |\epsilon| < 5 \times 10^{-5}$, se observó que $\beta \cong 0.324$ y $\gamma = 1.25$, valores que coinciden con los obtenidos por métodos numéricos para evaluar las funciones termodinámicas de un modelo para un ferromagneto (el modelo de Ising) en tres dimensiones. Así pues, los fluidos parecen comportarse como estos materiales por lo menos en la región $|\epsilon| < 10^{-4}$; en otras palabras, fluidos y ferromagnetos pertenecen a la misma clase de universalidad. Estos resultados se han corroborado usando el algoritmo conocido como **grupo de renormalización (GR)**, introducido por K. G. Wilson en 1971. Al aplicar el GR a modelos de latiz para ferromagnetos se obtienen resultados para β y γ muy parecidos a los anteriores (véase la tabla 14.1). Sin embargo, debido a que aún no se ha podido aplicar este método a un fluido real, no se sabe si los correspondientes valores de β y γ coinciden o no con los del ferromagneto. Éste es un gran reto en el problema de los fenómenos críticos.

Por otra parte, todavía subsiste el problema planteado en la ecuación (14.56) respecto a cómo engranar el comportamiento no analítico de la ecuación de estado en la región crítica con su comportamiento analítico fuera de dicha región. Este "engranaje" de ambas porciones de la ecuación de estado se ha analizado mediante argumentos fenomenológicos basados en datos experimentales, pues no existen modelos teóricos, ni siquiera las técnicas del grupo de renormalización, que aclaren el problema. Éste será un tema de mucha actividad en los próximos años. Sin embargo, para propósitos prácticos la fenomenología presentada en la sección anterior es muy adecuada, a tal grado que recientemente se han calculado tablas muy extensas de propiedades termodinámicas del vapor de agua y otros gases en la región crítica. En el caso más complicado de fenómenos críticos en mezclas binarias y multicomponentes, el número de puntos críticos aumenta y el estudio es más elaborado. El lector podrá encontrar en la bibliografía listada al final de este capítulo algunas referencias relacionadas con este tema.

TRANSICIÓN SUPERFLUIDA

La transición superfluida, observada en los líquidos de He^4 y He^3, es uno de los pocos fenómenos en que se manifiestan los efectos cuánticos inherentes a la dinámica atómica o molecular de un sistema, en una escala macroscópica. Estos líquidos además de tener propiedades ordinarias como fluidos en el punto crítico habitual, presentan otras transi-

ciones de fase un tanto espectaculares. A continuación consideremos en detalle el He^4 (isótopo de masa 4 del helio) cuyo diagrama de fases está representado en la figura 14.9.

La curva de presión de vapor de presión P_cAC empieza en el punto crítico P_c (T = 5.2°K, P_c = 2.26 atm.) y concluye hasta la temperatura más baja a la cual la presión de vapor se ha medido, sin indicio de la existencia de un punto triple. Entonces, el líquido no puede solidificarse simplemente enfriándolo a una presión igual a su presión de vapor. El líquido se solidifica sólo bajo la acción de presiones relativamente altas. La curva de fusión *EBD* posee la característica de que cerca de 1°K tiende de manera asintótica a la presión de 25 atm, que es probablemente la presión de fusión a 0°K, ya que, como acabamos de mencionar, no hay posibilidad de que las curvas de fusión y evaporación se unan en un punto triple.

Los resultados experimentales contenidos en este diagrama permiten establecer algunas relaciones termodinámicas en la vecindad del cero absoluto. Puesto que $p \to 0$ a lo largo de la curva de evaporación y $v_g \to \infty$, el gas puede considerarse como un gas ideal. Entonces, la energía interna en el cero absoluto puede deducirse del siguiente argumento:

El calor latente de condensación está dado por

$$\begin{aligned} l_{gl} &= T(s_g - s_l) \\ &= u_g - u_l + p(v_g - v_l). \end{aligned} \tag{14.65}$$

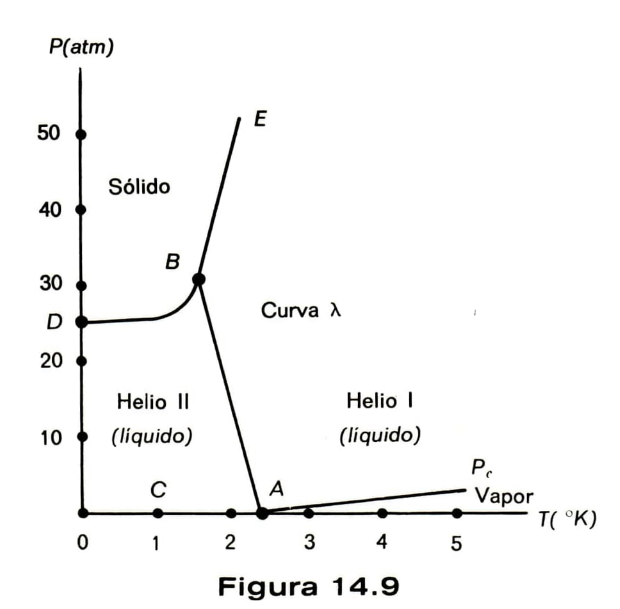


Figura 14.9

Cuando $T \rightarrow 0°K$

$$\lim_{T\rightarrow 0°K} Ts_g = l_0 = -u_{l,0} \tag{14.66}$$

ya que u_g, pv_g, p y pv_l tienden a cero en este límite. Entonces, la energía interna del líquido a 0°K es negativa y en magnitud igual al calor latente.

Para deducir el valor de l_{gl} vamos a obtener la ecuación de la curva de evaporación a bajas temperaturas. Para la fase gaseosa

$$\begin{aligned} u_g &= \tfrac{3}{2}RT \\ s_g &= \tfrac{5}{2}R\ln T - R\ln p + s_{g,0} \\ pv_g &= RT. \end{aligned} \tag{14.67}$$

Para la fase líquida

$$u_l = -l_0 + \int_0^T C_l dT$$

y

$$s_l = \int_0^T \frac{C_l}{T} dT \tag{14.68}$$

donde $(l_{g,l})_0 = l_0$. Puesto que a lo largo de la curva de evaporación $g_g(p, T) = g_l(p,T)$, tenemos

$$\frac{5}{2} RT - \frac{5}{2} RT \ln T + RT \ln p - s_{g,0} T = -l_0 + \int_0^T C_l dT - T\int_0^T \frac{C_l}{T} dT + pv_l.$$

Cerca del cero absoluto $\frac{pv_l}{RT} = \frac{v_l}{v_g} \ll 1$ y C_l tiende a cero; entonces, se pueden despreciar los términos correspondientes en esta ecuación, a fin de obtener el resultado siguiente

$$\ln p = \frac{5}{2} \ln T - \frac{l_0}{RT} + \left(\frac{s_{g,0}}{R} - \frac{5}{2}\right). \tag{14.69}$$

Experimentalmente, los resultados obtenidos para esta curva se pueden expresar mediante la ecuación (14.69) para $T < 1.6°K$ con $-l_0 = -14.3$ cal/mol, que es, por tanto, la energía interna del líquido a $p = 0$ atm, $T = 0°K$ (¡en valor absoluto!).

De las ecuaciones (14.67) y (14.69), obtenemos

$$s_g = \frac{l_0}{T} + \frac{5}{2} R$$

entonces

$$\lim_{T \to 0} Ts_g = l_0 \tag{14.70}$$

en concordancia con la ecuación (14.66).

Si aumentamos la presión sobre el líquido a 0°K, con base en la segunda ley obtenemos

$$Tds_l = 0 = du_l + pdv_l$$

por tanto

$$u_l(p) - u_l(0) = -\int_0^p pdv_l. \tag{14.71}$$

Debido a que se conoce la ecuación de estado para el líquido, esta integral puede calcularse fácilmente. Entonces

$$u_l(25) - u_l(0) = 1.1 \text{ cal/mol}$$

por tanto

$$u_l(25) = -13.2 \text{ cal/mol}$$

es la energía interna del líquido a la presión de fusión en el cero absoluto.

La pendiente de la curva de fusión está dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron, a saber

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{c.f} = \frac{s_l - s_s}{v_l - v_s}.$$

Experimentalmente, $\frac{dp}{dT} \to 0$ cuando $T \to 0°K$, por tanto

$$\lim_{T \to 0} (s_l - s_s) \to 0, \text{ esto es } (s_l)_0 = (s_s)_0,$$

lo cual confirma la tercera ley de la termodinámica. Desde un punto de vista molecular, este resultado crea el problema, hasta la fecha no resuelto, de entender cómo el helio líquido II puede alcanzar un orden perfecto y todavía permanecer en su fase líquida.

La condición de coexistencia en la fase heterogénea sólido-líquido, establece que

$$T(s_l—s_s) = u_l—u_s + p(v_l—v_s)$$

y a 0°K

$$(u_l)_0—(u_s)_0 = — p(v_{l,0}—v_{s,0}). \qquad (14.72)$$

Experimentalmente, se ha establecido que la diferencia $v_l—v_s$ tiende a un valor igual a 2.07 cm³/mol cuando T disminuye. Por tanto, la densidad del sólido es mayor que la del líquido a 0°K. Entonces

$$(u_l)_0—(u_s)_0 = — 25 \times 1.013 \times 10^6 \times 2.07 \times 2.389 \times 10^{-8} \text{ cal/mol}$$

$$= — 1.25 \text{ cal/mol}$$

y de esta manera

$$(u_s)_0 = —11.95 \text{ cal/mol}$$

es la energía interna del sólido sobre la curva de fusión a 0°K. Entonces, $|u_l| > |u_s|$ a la presión de fusión y 0°K, lo cual explica por qué la fase líquida es más estable que la fase sólida a bajas presiones. El sólido se forma sólo a presiones altas cuando su menor volumen produce una disminución en el término pv de $g=u—Ts+pv$ para sobreponerse al aumento en u (véase C.A. Swenson, *Phys. Rev. 79*, 626, 1950).

Sin embargo, el punto de mayor interés es la línea AB que separa dos diferentes formas de la fase líquida. La fase a mayor temperatura, He I, no posee ninguna propiedad fuera de lo común, pero a medida que la temperatura disminuye, ocurre una transición brusca a una nueva forma de helio líquido llamado He II, que debido a sus características sobresalientes; como ser un excelente conductor del calor y poseer una viscosidad casi nula, ha recibido el nombre de **superfluido**. En particular nos interesa examinar aquí su comportamiento termodinámico.

A la temperatura T = 2.18°K, que es la temperatura de transición del He I al He II, el calor específico a la presión del vapor saturado, presenta una discontinuidad como la representada en la figura 14.10 y que debido a su forma se le llama **anomalía** o **transición en el punto** λ. Este calor C_s es casi C_p, siendo la diferencia inferior del 1% a temperaturas inferiores a 2.5°K. Aunque no se conoce exactamente la magnitud del pico de esta curva, existe suficiente evidencia para suponer que

$$\lim_{T \to T_\lambda} C_s \to \infty .$$

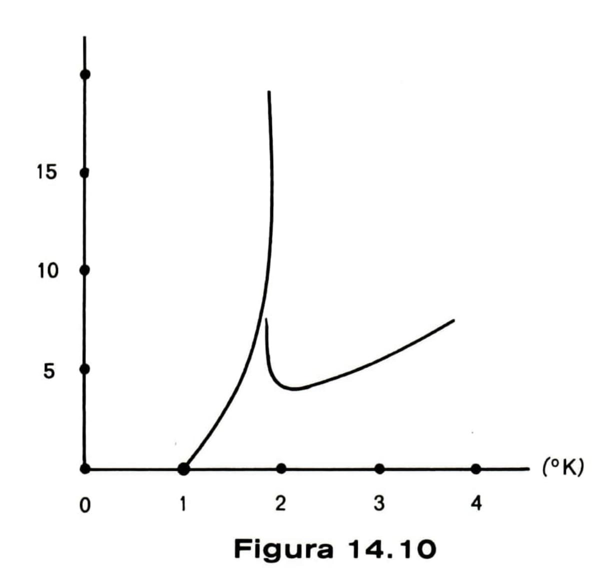


Figura 14.10

Si C_S (o C_p) tiende a ∞ en el punto λ, puede hacerlo sólo como $(T—T^{\lambda})^{-n}$, donde $n < 1$, puesto que el cambio en la energía asociado con la transición, a saber

$$\Delta U = \int C_p dT$$

debe permanecer finito. También, el calor latente asociado con la transición es igual a cero.

TRANSICIÓN SUPERCONDUCTORA

En 1911, tres años después de haber logrado licuar el helio, K. Onnes descubrió un efecto que en 1913 enunció como sigue: ''Me inclinaba a creer en la idea expresada por Dewar, a saber, que la resistencia eléctrica tiende a desaparecer cuando la temperatura tiende al cero absoluto, cuando a la temperatura del helio líquido encontré resultados extraños. La resistencia del Pt muy puro tiende a un valor constante en vez de pasar por un mínimo o de tender hacia cero.'' Este resultado, como se vio después, se debe a la presencia de impurezas en los metales. Repitiendo las mismas experiencias con el mercurio, único metal cuyo estado de pureza puede llevarse al máximo, el resultado fue más convincente de lo esperado. Se encontró, sin lugar a dudas, que el Hg pasa a un nuevo estado en el cual su resistencia eléctrica es prácticamente nula, al cual por sus propiedades se le llama **estado superconductor**. En la actuali-

dad, 23 metales y aproximadamente mil compuestos presentan el fenómeno de superconductividad. Para los metales, las temperaturas de transición varían desde 0.35°K para el hafnio hasta 8°K para el niobio. Algunas aleaciones tienen una temperatura mayor que ésta, alcanzándose hasta 18°K. Por desgracia no nos corresponde aquí hacer un estudio exhaustivo de la superconductividad; sólo nos limitaremos a discutir la transición de fase asociada, la cual involucra tres variables independientes: p, T y $\mathscr{H}$.

La transición entre las fases normal y superconductora de un metal está asociada a su comportamiento magnético a bajas temperaturas. Originalmente esta transición se interpretó bajo la hipótesis de que en la ley de Ohm $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$, donde $\mathbf{J}$ es la densidad de corriente, σ la conductividad y $\mathbf{E}$ el campo eléctrico, debido a que σ es infinito, $\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma}\mathbf{J}$ es cero y, por lo tanto, a partir de la ecuación de Maxwell, rot $\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, se concluye que $\mathbf{B}$, el vector de inducción magnética, debe ser constante en el tiempo. En estas condiciones, si enfriamos un metal a su estado supercoductor, el flujo magnético presente en el estado incial se "congela" dentro del metal. En otras palabras, el estado termodinámico de un superconductor depende de su historia y la transición no es reversible. Lo anterior está ilustrado en los dos casos de la figura 14.11; en el primero se considera una muestra cilíndrica de un metal que en el estado inicial tiene $\mathbf{B} = 0$ y después de enfriarse por debajo de su temperatura T_c está en presencia de un campo magnético. Las líneas de fuerza serían expelidas del interior del metal. Sin embargo, si antes de enfriar el metal se coloca en presencia de un campo magnético, ocurriría lo mostrado en el segundo caso. El estado final depende del proceso de magnetización.

Aunque este tipo de estados se producen en vidrios y líquidos superenfriados, es difícil concebirlos en un superconductor metálico en el cual los electrones tienen una gran movilidad, a diferencia de las moléculas en los otros sistemas, cuya movilidad es muy restringida por la alta viscosidad y, por lo tanto, no hay ningún mecanismo viable para explicar estos fenómenos. En 1933 Meissner y Ochsenfeld resolvieron esta situación controvertida y paradójica al demostrar que cuando se enfría un monocristal de estaño magnetizado el campo magnético es expelido de su interior, de manera que el estado final en el caso II es precisamente el mismo que en el caso I. Con este efecto conocido por el nombre de sus descubridores se comprobó primero, que en el interior de un superconductor $\mathbf{B} = 0$ y que $\mathbf{B}$ no es constante en t, y segundo, que la transición superconductora es *reversible*, en el sentido de la termodinámica clásica. Con base en lo anterior *no* es válido suponer que $\sigma \to \infty$ ni que la permeabilidad magnética μ tiende a cero, como se pensó

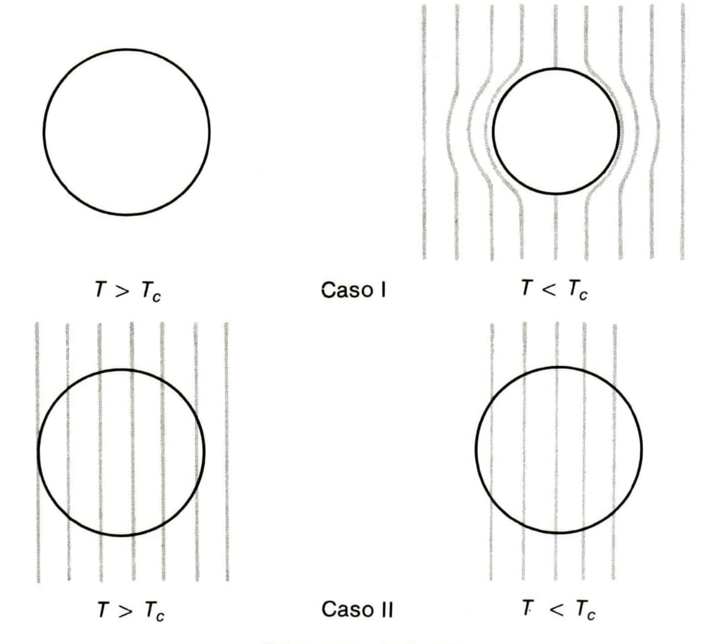


Figura 14.11

alguna vez. En la práctica se ha obtenido en la mayoría de los casos $\mathbf{B}=0$ en todo el interior del superconductor, excepto por una capa de espesor $\sim 10^3$Å, de manera que el estado tampoco es el de un material diamagnético perfecto [confróntese la ecuación (12.1), es decir $\mathbf{B}=0$ si $\chi=-1$]. De acuerdo con este hecho y la dependencia del estado del superconductor con la forma de la muestra, es posible distinguir entre estados superconductores puros ($\chi = -1$) y estados intermedios. Aquí nos referiremos solamente a los primeros.

Si por conveniencia usamos el campo magnético $\vec{\mathscr{H}}$ en lugar de $\mathbf{B}$, la curva de coexistencia entre las fases normal y superconductora está dada por la curva de la figura 14.12 (compárese con la figura 14.3) que implica una transición termodinámica reversible. El campo $\mathscr{H}_c$ es el campo magnético crítico debajo del cual el metal expele las líneas de fuerza y se convierte en un superconductor. Como experimentalmente se sabe que esta curva es insensible a variaciones grandes en la presión (para el Sn, T_c varía de 3.73°K a 3.63°K cuando $\Delta p \sim 1\,700$ atm), podemos no considerar la influencia que tiene esta variable sobre la forma de la curva, esto es, tomaremos p igual a una constante.

Ahora vamos a considerar las ecuaciones que describen la transición del metal de su fase normal a su fase superconductora. Para ello supondremos que la forma del metal, en este caso un cilindro largo, no

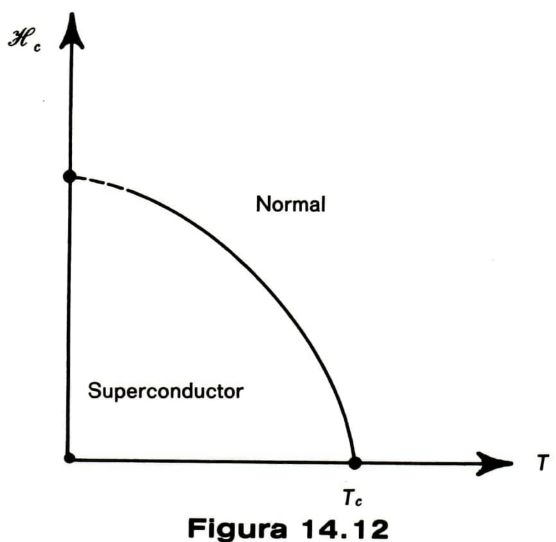


Figura 14.12

tiene influencia en el efecto. La función de Gibbs, por unidad de masa, para el sistema está dada por

$$g = u - Ts + pv - \mu_0 \mathscr{H} m_s \qquad (14.73)$$

donde m_s es la magnetización por unidad de masa $\frac{m_s}{m}$. De la ecuación (11.6) obtenemos

$$m_s = -v\mathscr{H}. \qquad (14.74)$$

La ecuación (14.74) es válida para la fase superconductora, pero para la normal $m_s = 0$. Entonces, si consideramos una variación en g que no perturbe el estado de equilibrio entre las dos fases, tenemos que

$$dg_s = dg_n$$

$$du_s - Tds_s - s_s dT + pdv_s - \mu_0 \mathscr{H} dm_s - \mu_0 m_s d\mathscr{H} = du_n - Tds_n - s_n dT + pdv_n.$$

Pero

$$du_s = Tds_s - pdv_s + \mu_0 \mathscr{H} dm_s$$

$$du_n = Tds_n - pdv_n.$$

Por tanto

$$s_s dT + \mu_0\, m_s d\mathscr{H} = s_n dT$$

$$\mu_0 \frac{d\mathscr{H}_c}{dT} = \frac{s_n - s_s}{m_s} \tag{14.75}$$

que es la ecuación análoga a la de Clapeyron para la pendiente de la curva de transición. Al sustituir la ecuación (14.74) en la ecuación (14.75), obtenemos

$$s_n - s_s = -\,\mu_0 v_s \mathscr{H}_c \frac{d\mathscr{H}_c}{dT} \tag{14.76}$$

Debido a que $s_n - s_s$ es igual a $l_{sn}T^{-1}$, donde l_{sn} es el calor de transición, por consiguiente, la ecuación (14.76) nos permite calcular su valor, a saber

$$l_{sn} = -\mu_0 v_s T\, \mathscr{H}_c \frac{d\mathscr{H}_c}{dT} \tag{14.77}$$

ecuación que concuerda muy bien con el experimento.

Cuando $T \to 0$°K, $d\mathscr{H}_c/dT \to 0$, como puede apreciarse en la figura 14.12, lo cual está de acuerdo con la tercera ley de la termodinámica, pues $\lim_{T \to 0} (s_n - s_s)$ debe tender a cero. Esto implica que la transición a 0°K ocurre en ausencia de un calor latente y, por tanto, no es una transición de primer orden. Lo mismo ocurre para la transición a campo cero, donde $s_n - s_s = 0$, porque $\mathscr{H}_c = 0$. A esta temperatura, llamada la **temperatura crítica** T_c, existe una transición de segundo orden. Sin embargo, la discontinuidad en C_p es finita, no como en la anomalía del punto λ discutido en el ejemplo anterior. La magnitud de esta discontinuidad se obtiene fácilmente de la ecuación (14.76)

$$T\left(\frac{\partial s_n}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial s_s}{\partial T}\right)_p = C_{pn} - C_{ps} = -\mu_0 v_s T \frac{\partial}{\partial T}\left(\mathscr{H}_c \frac{d\mathscr{H}_c}{dT}\right)$$

por tanto

$$C_{pn} - C_{ps} = -\frac{1}{2}\, \mu_0 v_s T \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} \mathscr{H}_c^2\right]_p \tag{14.78}$$

que se reduce, cuando $\mathscr{H}_c \to 0$, a la ecuación

$$C_{pn} - C_{ps} = -\,\mu_0 v_s T_c \left(\frac{d\mathscr{H}_c}{dT}\right)^2_{T=T_c} \tag{14.79}$$

que es la llamada **ecuación de Rutgers**. Esta ecuación indica que si un metal se calienta o se enfría en ausencia de un campo magnético, habrá una discontinuidad en su calor específico al pasar por la temperatura crítica. Véase también que $C_{ps} < C_{pn}$ a campo cero; pero esta desigualdad debe invertirse a temperaturas más bajas cuando la superconductividad desaparezca por la presencia de un campo magnético, lo cual corresponde a que $s_n - s_s$ pasa por un máximo.

La discontinuidad en el calor específico de un superconductor fue observada por primera vez por Keesom y Kok en 1932, en el Sn. Esta transición es muy brusca como se muestra en la figura 14.13. En efecto, esta transición en ausencia de campo magnético es el mejor ejemplo de una transición "ideal" de segundo orden. También es importante señalar que el valor de ΔC para el Sn y otros metales obtenidos en esta forma, concuerdan con la ecuación de Rutgers, confirmando así la hipótesis acerca de la reversibilidad termodinámica de la transición.

Experimentalmente, también se ha logrado determinar, con bastante precisión, la dependencia del calor específico con la temperatura. En un metal a bajas temperaturas, el calor específico contiene dos términos, uno proveniente de la red o malla cristalina, y otro, de los electrones libres del metal. Para un metal en su fase normal, se ha encontrado que una ley del tipo $C_n = aT + bT^3$ concuerda con el experimento, donde a y b son dos constantes características de cada metal. Por otra parte, en la fase superconductiva $C_s = BT^3$, donde B = const., parece ser, dentro de una aproximación razonable, la forma correcta para el calor específico.

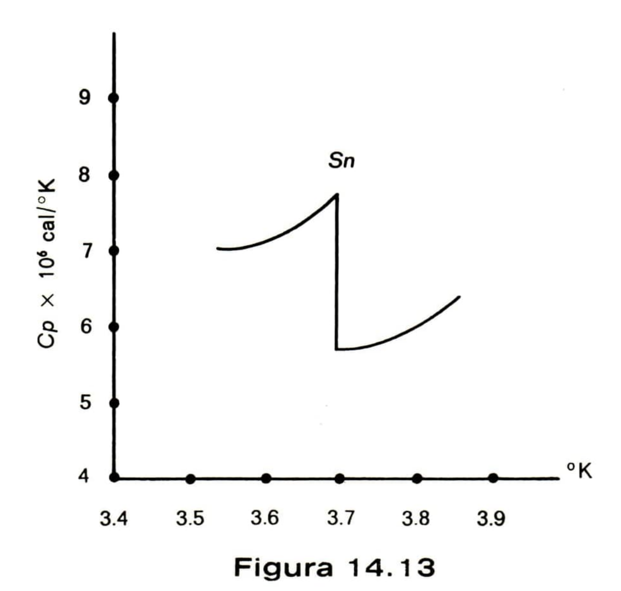


Figura 14.13

Es importante hacer notar que si estas variaciones de C con T son correctas, se pueden obtener consecuencias termodinámicas de gran interés. En efecto, de la ecuación (14.78) vemos que

$$-\frac{d^2}{dT^2}(\mathscr{H}^2_c) = [aT + (b—B)^3]\frac{2}{\mu_0 v_s T} = \frac{2}{\mu_0 v_s}[a + (b—B)T^2].$$

Al integrar esta ecuación, y considerar que para $T = 0°K$, $\frac{d\mathscr{H}_c}{dT} = 0$, obtenemos

$$-\frac{d\mathscr{H}^2_c}{dT} = \frac{2}{\mu_0 v_s}(aT + \tfrac{1}{3}(b—B)T^3) \qquad (14.80)$$

y por la ecuación (14.76)

$$-\tfrac{1}{2}\mu_0 v_s \frac{d\mathscr{H}^2_c}{dT} = s_n—s_s = \frac{l_{sn}}{T}$$

Para $T = T_c$, $s_n—s_s = 0$, porque $l_{sn} = 0$ y por tanto

$$\tfrac{1}{3}(b—B)T_c^2 = —a. \qquad (14.81)$$

Al sustituir la ecuación (14.81) en la ecuación (14.80), obtenemos

$$\frac{d}{dT}\mathscr{H}^2_c = \frac{2a}{\mu_0 v_s}\left(\frac{T^3}{T_c^2} — T\right) \qquad (14.82)$$

Al integrar una vez más

$$\mathscr{H}^2_c = \frac{a}{\mu_0 v_s}\left(\frac{1}{2}\frac{T^4}{T_c^2} - T^2\right) + \mathscr{H}^2_0$$

donde $\mathscr{H}_0$ es el campo crítico a $T = 0°K$. De nuevo, para $T = T_c$, $\mathscr{H}_c = 0$, y por tanto

$$a = \frac{2\mu_0 v_s \mathscr{H}^2_0}{T_c^2} \qquad (14.83)$$

lo cual nos da el valor de la constante de a una función de cantidades conocidas (recordemos que a es el coeficiente de T en C_n). Al utilizar este resultado se obtiene

$$\mathscr{H}^2_c = \frac{2\mathscr{H}^2_0}{T_c^2}\left(\frac{1}{2}\frac{T^4}{T_c^2} — T^2\right) + \mathscr{H}^2_0$$

que se simplifica para obtener

$$\mathcal{H}_c = \mathcal{H}_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \tag{14.84}$$

Entonces, de la hipótesis sobre C_n y C_S, concluimos que

a) La forma de la curva de transición es parabólica, lo que está de acuerdo con el experimento.
b) El coeficiente *a* del término lineal en T de C_n puede deducirse a partir de datos superconductivos. Los datos experimentales concuerdan con la teoría para temperaturas suficientemente bajas.

Por otra parte, aunque la ecuaciones (14.79) y (14.84) se pueden deducir a partir de C_S y C_n por integraciones sucesivas, el procedimiento inverso no es posible, pues solamente se ha integrado la diferencia $C_n—C_S$. Entonces si derivamos la ecuación (14.84) sólo obtendremos dicha diferencia. En efecto, es posible demostrar que

$$C_S—C_n = 2\mu_0 v_S \mathcal{H}_0^2 \frac{T}{T_c^2}\left[3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 - 1\right] \tag{14.85}$$

de donde *a* puede calcularse sólo si suponemos que $C_S \alpha T^3$ y que el término lineal se obtiene a partir de C_n.

Es importante señalar que la transición superconductiva *no* pertenece a las clases de universalidad discutidas en las secciones anteriores. De hecho, el lector sagaz ya habrá percibido que es una transición estrictamente clásica, pues $\alpha = 0$, $\beta = ½$, $\delta = 3$ y $\gamma = 1$. La razón fundamental de este comportamiento constituye uno de los temas de mayor importancia en la teoría moderna de las transiciones de fase, y no se analizará en el presente texto por rebasar los objetivos del mismo.

PROBLEMAS

14.1. Usar la ecuación de Curie-Langevin para calcular las amplitudes B, C y D, así como la magnitud de $\Delta C_{\mathcal{H}}$, de acuerdo con la teoría de Ginzbur-Landau. Comparar con los resultados obtenidos en el PTC.
14.2. Para la ecuación de van der Waals, en la representación $\mu—\varrho$ las isotermas son antisimétricas. Escribir esta ecuación en dicha representación y obtener los valores de las amplitudes, al igual que en el problema anterior.
14.3. Mostrar que la función de Gibbs $G(p, T)$ es cóncava en p y T. ¿Cuál es el análogo magnético de este resultado, tanto para G como para F?
14.4. Obtener los resultados de la ecuación (14.54).
14.5. Dar los pasos necesarios para obtener la ecuación (14.56).

14.6. Obtener la ecuación (14.63). Consúltese R. Griffiths, *Phys. Rev.*, **158**, pág. 176, 1967.
14.7. Como la presión de vapor tiende a cero cuando $T \to 0\,^{\circ}K$, ¿puede aplicarse la tercera ley de la termodinámica a s_g?
14.8. Úsense la figura 14.12 y la ecuación (14.76) para mostrar que $s_n > s_s$. ¿Qué significado físico tiene este resultado?
14.9. Demostrar la ecuación (14.85).
14.10. Mostrar explícitamente que para un gas de Van der Waals $\Delta C_v = 9/2\,\mathscr{R}$. Véanse las ecuaciones (14.14) y (14.15).
14.11 Obtener la desigualdad de Rushbrooke mediante la ecuación (14.36).

Referencias bibliográficas

Debido a la naturaleza del tema tratado en este capítulo, especialmente porque es un campo de mucha actividad en la actualidad, lo cual nos ha impedido estudiar algunos sistemas diferentes a los fluidos y ferromagnetos, incluimos un conjunto de referencias bibliográficas que le permitirán al lector ampliar sus conocimientos.

a) Generales

Domb, C. y Green, M. S., *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic Press, Nueva York, vols. 1-7, 1971-1984.
Fleury, P. A., "Phase Transitions, Critical Phenomena and Instabilities", en *Science*, vol. 211, **4478**, pág. 125. 1981.
García-Colín L. y del Castillo, L.F.; "La Teoría del Grupo de Renormalización y Fenómenos Críticos" en *Temas Selectos de Física Estadística*, L. García-Colín, F. Ramos y R. Reehtman, compiladores; El Colegio Nacional, México, 1992.
Hocken, R. y Moldover, M. R., "Ising Critical Exponents in Real Fluids: An Experiment", en *Phys. Rev. Lett.*, **37**, pág. 29, 1976.
Levelt-Sengers, J. M. H., "Critical Exponents at the Turn of the Century", en *Physica*, **82A**, pág. 319, 1976.
Levelt-Sengers, J. M. H., "From Van der Waals Equation to the Scaling Laws", en *Physica*, **73**, pág. 73, 1974.
Levelt-Sengers, J. M. H., "Liquidons and Gasons; Controversies about the Continuity of States", en *Physica*, **98A**, pág. 363, 1979.
Levelt-Sengers, J. M. H., Hocken, R. y Sengers, J. V., "Critical-points Universality and Fluids", en *Physics Today*, vol. 30, **12**, pág. 42, 1977.
Levelt-Sengers, J. M. H. y Sengers, J. V., "Critical Phenomena in Classical Fluids", en Croxton, C.A., *Progress in Liquid Physics*, John Wiley & Sons, Chichester, Gran Bretaña, pág. 103, 1978.
Rowlinson, J. S., "Legacy of Van der Waals", en *Nature*, vol. 244, **5416**, pág. 414, 1973.
Stanley, H. E., *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford, 1971.

b) Superfluidez

García-Colín, L., "El helio líquido y la superfluidez", en *Física* (Naturaleza), vol. 1, pág. 9, 1964.
London, F., "Macroscopic Theory of Superfluid Helium", en *Superfluids*, vol. II, Dover Publications, Nueva York, 1964.

Wilks, J., *Introduction to Liquid Helium*, Oxford University Press, Oxford, 1970.

c) *Superconductividad*

London, F., "Macroscopic Theory of Superconductivity", en *Superfluids*, vol. I, Dover Publications, Nueva York, 1960.

Rogovin, M. y Scully, M., "Superconductivity and macroscopic Quantum Phenomena", en *Physics Reports "C"*, vol. 177, 1976.

Rose-Innes, A. C. y Roderick, E. H., *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press, Londres, 1978.

Shoenberg, D., *Superconductivity*, Cambridge University Press, Cambridge, 1952.

15

Estabilidad de sistemas termodinámicos

Como mencionamos en el capítulo sobre potenciales termodinámicos, la ecuación

$$\Delta\varphi \equiv \Delta U - \int T dS - (\Delta W_0)_{rev} > 0$$

y su forma diferencial

$$\delta\varphi = \delta U - T\delta S + (DW_0)_{rev} = 0$$

aunque son versiones diferentes del mismo proceso termodinámico tienen significado distinto en cuanto a que la primera contiene mayor información que la segunda. Si un estado de equilibrio tiene $\mathscr{C}_0 + \mathscr{C}_1$ restricciones y se elimina $\mathscr{C}_1$, el sistema sufre un cambio espontáneo de estado con $\mathscr{C}_0$ restricciones, si éstas son retenidas. Si ahora reponemos la restricción eliminada, $\mathscr{C}_1$, para este proceso

$$\Delta\varphi > 0 \tag{15.1}$$

de manera que las funciones termodinámicas que imitan a φ a lo largo de trayectorias especificadas satisfacen esta desigualdad y, por lo tanto, tienen un *mínimo* en el estado inicial $\mathscr{C}_0$. Esto es, frente al conjunto de restricciones $\mathscr{C}_0$ existe un estado de equilibrio estable.

La segunda de las ecuaciones mencionadas es más general, ya que establece que para un proceso virtual que mantenga las restricciones iniciales $\mathscr{C}_0$, las funciones termodinámicas que imitan a φ tienen valores extremales, pero no especifica si el equilibrio es estable o no. En este sentido puede considerarse como un aspecto *generalizado* (o global) del equilibrio.

Es conveniente subrayar que no hay estados de equilibrio *absolutos*. Un estado de equilibrio es estable para un conjunto de restricciones $\mathscr{C}_0$,

las cuales están incluidas en el término $(DW_0)_{rev}$, es decir, en la trayectoria elegida en el espacio de estados termodinámicos a lo largo de la cual se lleva a cabo la variación virtual δ.

Al escoger la función de estado que de acuerdo con dicha trayectoria imite la función φ, estas restricciones quedan, en forma natural, involucradas en dicha función de estado.

Para estudiar la estabilidad de un sistema termodinámico frente a una trayectoria elegida, esto es, con respecto a un proceso dado, la ecuación (15.1) puede escribirse como $\delta\varphi > 0$, si se entiende que el mínimo requerido *no* se refiere a φ, sino a la función de estado que va a imitar el comportamiento de φ sobre la trayectoria elegida. Por ejemplo, consideremos un fluido inicialmente en equilibrio para valores prescritos de T y V que se emplea en un proceso virtual a lo largo de la trayectoria $T=$ const., $V=$ const. En este caso, sabemos que $(\delta F)_{TV} > 0$, esto es, F tiene un mínimo en estado inicial. Sin embargo, contrario a lo que se podría suponer ingenuamente por analogía con la ecuación (15.1), la desigualdad

$$\delta F + p\delta V + S\delta T > 0 \tag{15.2}$$

no es correcta. Esta ecuación es resultado de escribir

$$\delta\varphi = \delta U - T\delta S + p\delta V > 0$$

y combinarla con

$$\delta F = \delta U - T\delta S - S\delta T$$

Sin embargo, en este proceso al calcular δF no hemos considerado el término $\delta T\delta S$, que por ser de segundo orden contribuye necesariamente a la especificación del mínimo de F. Entonces, la ecuación $(\delta\varphi)_{T,V} > 0$ se transforma en

$$\delta F + p\delta V + S\delta T + \delta T\delta S > 0 \tag{15.3}$$

donde F y S son funciones de T y V.

Como

$$\delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \delta V + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta V + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V (\delta T)^2 + 2\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\delta T\delta V + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2\right\} + \ldots \tag{15.4a}$$

y mediante las relaciones

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V, \tag{15.4b}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

después de eliminar todos los términos iguales entre sí, la ecuación (15.3) se reduce a

$$\frac{1}{2}\left[-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2\right] > 0 \tag{15.5}$$

que es válida si y sólo si

$$-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T} > 0 \tag{15.6}$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\varkappa_T} > 0 \tag{15.7}$$

donde se emplearon las ecuaciones (15.4*b*), la definición de $\varkappa_T$, la compresibilidad isotérmica y C_v.

Las ecuaciones (15.6) y (15.7) deben satisfacerse para que un sistema inicialmente restringido a una temperatura T y un volumen V constantes se encuentre en un estado de equilibrio estable. La primera ecuación tiene un significado obvio

$$C_V = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_V > 0$$

pues sólo indica que si a un sistema en estado de equilibrio estable se le cede calor, su temperatura necesariamente aumenta. De manera similar puede probarse que $C_p > 0$. Como

$$C_p - C_V = + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = + \frac{T\beta^2 V}{K_T}$$

y $\varkappa_T > 0$, $C_p - C_V > 0$, $C_p > C_V$, es decir, $\gamma = C_p / C_V > 1$. Esta relación se interpreta como un resultado empírico o microscópico y, por lo tanto, de carácter extratermodinámico. Nótese que es una consecuencia de la estabilidad *térmica* de un sistema en equilibrio.

El resultado de la desigualdad (15.7) se conoce como la **condición de estabilidad mecánica**: A temperatura constante un incremento en la presión necesariamente produce una disminución en el volumen, y viceversa. Una situación familiar a la que se aplica esta desigualdad es el

caso de un gas de Van der Waals. Como ya sabemos, debajo de $T = T_c$ —la temperatura crítica— la ecuación de Van der Waals tiene tres raíces reales y diferentes para el volumen como función de la presión, y las isotermas tienen la forma de una *S* horizontal (véase la figura 15.1). Cuando *V* está en el intervalo

$$V_a \leq V \leq V_b,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$$

y el sistema está en un estado mecánicamente inestable, es decir, la porción de la curva AC es físicamente inaccesible. Así pues, si a esta sustancia hipotética la lleváramos hasta el punto C por la fase gaseosa o al punto A por la fase líquida, un incremento del volumen provocaría una separación en dos fases, cuyos estados están representados por la línea horizontal DE, que representa el "estado estable" del sistema, si las áreas DBAD y BCEB son iguales (regla de las áreas de Maxwell). Nótese que en este caso, aun para las restricciones $\mathscr{C}_0$, pueden ocurrir intervalos en los valores numéricos de las variables independientes que los describen, para los cuales existan tanto estados "inestables" como estables. Esto realza más la importancia de reconocer que las condiciones

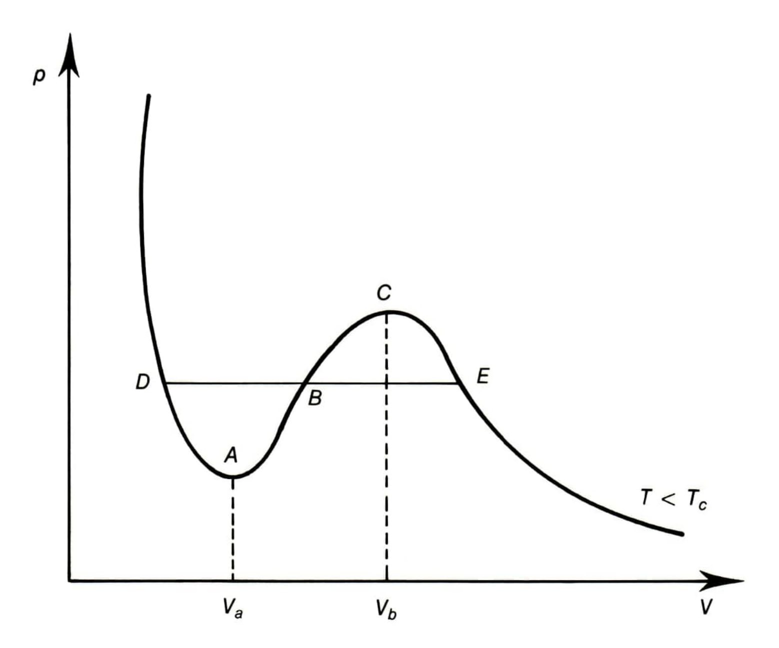


Figura 15.1

de estabilidad *dependen* de las restricciones, las variables independientes y, por consiguiente, las formas de trabajo asociadas con el sistema.

Las ecuaciones (15.6) y (15.7) constituyen un caso particular del famoso principio de LeChatellier-Braun: El criterio para la estabilidad de un sistema termodinámico es que los procesos *espontáneos*, inducidos por una desviación del sistema de su estado inicial, caracterizado por un conjunto de restricciones $\mathscr{C}_0$, tiendan a restaurar al sistema a su estado de equilibrio, manteniendo esta $\mathscr{C}_0$.

Así, $C_V > 0$ implica que si en un sistema provocamos espontáneamente una diferencia de temperatura δT respecto a una $\mathscr{C}_0$ inicial, $T =$ const., ocurre un flujo de calor del sistema a la fuente, tratando de restaurar la temperatura inicial. De manera análoga ocurre con la estabilidad mecánica, pues un decremento en V, δV inducido por una compresión externa respecto a un volumen $V =$ const., provoca una expansión con la cual el sistema tiende a restaurar su estado de equilibrio inicial, es decir igualar las presiones. No se puede establecer un criterio más general ya que dependiendo del conjunto $\mathscr{C}_0$, la expresión matemática de este principio adquiere formas diferentes.[1]

Para probar la afirmación $C_p > 0$ y simultáneamente mostrar otra aplicación del concepto de potenciales termodinámicos al problema de la estabilidad, consideremos el proceso determinado por las restricciones de que a lo largo de la trayectoria en el espacio de estados, T, p y las concentraciones son constantes. Como mencionamos en el capítulo nueve

$$(\Delta\varphi)_{T,p,\eta_j^{(i)}} = (\Delta G)_{T,p,\eta_j^{(i)}} > 0$$

esto es, G es un mínimo frente a tal proceso. Si ahora aplicamos el criterio discutido en el caso anterior y recordamos la definición de G [confróntese la ecuación (9.23)], la desigualdad $\delta\varphi > 0$ se transforma en

$$\delta G + S\delta T + \delta T\delta S - V\delta p - \delta p\delta V > 0 \tag{15.8}$$

donde G, S, y V son funciones de T y p.

Si procedemos como en el caso anterior, haciendo notar que

$$\delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \delta T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \delta p + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p (\delta T)^2 + \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\delta T\delta p + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T (\delta p)^2 + \cdots\right] \tag{15.9}$$

[1] Landau, L. y Lifshitz, E., *Statiscal Physics*, Addison-Wesly Publ. Co., Reading Mass., 2a. ed., sec. 22, 1972.

además de recordar que

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad\qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

la desigualdad indicada por la ecuación (15.8) se convierte en

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p (\delta T)^2 + 2\frac{\partial G}{\partial T \partial p}\delta T \delta p + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T (\delta p)^2\right] -$$

$$\delta p \delta V + \delta T \delta S > 0.$$

Al representar δV y δS como funciones de T y p, respectivamente, con base en las definiciones de C_p y $\varkappa_T$ y la relación de Maxwell dada por la ecuación (9.29), obtenemos

$$\frac{C_p}{2T}(\delta T)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \delta T \delta p + \frac{\varkappa_T}{2V}(\delta p)^2 > 0 \tag{15.10}$$

lo cual implica que $C_p > 0$ y

$$\frac{C_p \varkappa_T}{TV} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 > 0 \tag{15.11}$$

que es equivalente a la condición $C_V > 0$.

Así pues, las ecuaciones (15.6) y (15.7) también son aplicables al proceso en el cual T, p y las concentraciones permanecen constantes. Criterios similares pueden deducirse para otros potenciales como H, U, etc.

En sistemas abiertos el problema es ligeramente más complicado, pues además de las condiciones de estabilidad mecánica y térmica, son necesarias las de estabilidad química. Para derivar estas últimas condiciones se requiere del potencial termodinámico $(-pV)$ que, como mencionamos en el capítulo 13, es la función que imita a φ cuando se permite la variación de las concentraciones $\eta_i^{(j)}$, manteniendo los correspondientes potenciales químicos constantes.

En este caso, la ecuación fundamental establece que [confróntese la ecuación (13.10*c*)]

$$(\Delta\varphi)_{T,V,\mu_i^{(j)}} = \left[\Delta(-pV)\right]_{T,V,\mu_i^{(j)}}$$

y, si representamos $\Psi \equiv -pV$, tenemos que

$$\Delta\Psi = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V - \sum_{j=1}^{F}\sum_{i=1}^{C} \mu_i^{(j)}\,\Delta\eta_i^{(j)} > 0. \tag{15.12}$$

Por otra parte

$$\Psi = U - TS - \sum_{j=1}^{F} \sum_{i=1}^{C} \mu_i^{(j)} \eta_i^{(j)} \tag{15.13}$$

entonces, con base en $\Psi = \Psi(T, V, \mu_i^{(j)})$ y procediendo como en los casos anteriores, al calcular la forma que adquiere la condición $(\delta\varphi)_{T,V,\mu_i^{(j)}} > 0$, obtenemos

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu_i^{(j)}} \delta T + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu_i^{(j)}} \delta V + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu_i^{(j)}}\right)_{\mu_i^{(j)} \neq \mu_k^{(l)}, T, V} \delta\mu_i^{(j)} +$$

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T^2}\right)_{V,\mu_i^{(j)}} (\delta T)^2\right.$$

$$+ 2\sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T \partial\mu_i^{(j)}}\right)_V \delta T \delta\mu_i^{(j)} + 2\sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial V \partial\mu_i^{(j)}}\right)_T \delta V \delta\mu_i^{(j)} + 2\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T \partial V}\right)_{\mu_i^{(j)}} \delta T \delta V$$

$$\left. + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial V^2}\right)_{T,\mu_i^{(j)}} (\delta V)^2 + \sum_{k,l} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial\mu_i^{(j)} \partial\mu_k^{(l)}}\right) \delta\mu_i^{(j)} \delta\mu_k^{(l)}\right] + S\delta T + p\delta V +$$

$$\sum_{i,j} \eta_j^{(i)} d\mu_j^{(i)} + \delta T \delta S + \sum_{i,j} \delta\mu_j^{(i)} \delta\eta_j^{(i)} > 0 \tag{15.14}$$

En esta expresión $\sum_{i,j}$ es un símbolo abreviado que indica la doble sumatoria $\sum_{j=1}^{F} \sum_{i=1}^{C}$ sobre fases y componentes. Si consideramos que

$$d\Psi = -pdV - SdT - \sum_{i,j} \eta_i^{(j)} d\mu_i^{(j)} \tag{15.15}$$

y

$$-p = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu_i^{(j)}} \qquad S = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu_i^{(j)}}$$

$$\eta_i^{(j)} = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu_i^{(j)}}\right)_{T,V} \tag{15.16}$$

al sustituir las ecuaciones (15.15) y (15.16) en (15.14) obtenemos

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T^2}\right)_{V,\mu_i^{(j)}} (\delta T)^2 + 2\sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T \partial_{\mu_i^{(j)}}}\right)_V \delta T \delta\mu_i^{(j)} + 2\sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial V \partial\mu_i^{(j)}}\right)_T \delta V \delta\mu_i^{(j)}\right.$$

$$+ 2 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial V}\right)_{\mu_i^{(j)}} \delta T \delta V + \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial V^2}\right)_{T,\mu_i^{(j)}} (\delta V)^2 \Big] +$$

$$\sum_{k,l} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mu_i^{(j)} \, \partial \mu_k^{(l)}}\right)_{T,V} \delta \mu_i^{(j)} \, \delta \mu_k^{(l)} + \delta T \delta S + \sum_{i,j} \delta \mu_i^{(j)} \, \delta \eta_i^{(j)} > 0$$

Ahora tenemos que escribir δS y $\delta \eta_i^{(j)}$ en términos de las variables independientes T, V y $\mu_i^{(j)}$, lo cual da una expresión muy complicada que no enunciaremos. En dicha expresión simplificamos los términos en $\delta T \delta V$, $\delta V \delta \, \mu_i^{(j)}$, etc., mediante las ecuaciones (15.16) y después de un álgebra algo laboriosa obtenemos el resultado siguiente

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial T^2}\right)_{V,\mu_i^{(j)}} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial V^2}\right)_{T,\mu_i^{(j)}} (\Delta V)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \sum_{i,j}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mu_i^{(j)} \, \partial \mu_k^{(l)}}\right)_{T,V} \partial \mu_i^{(j)} \, \partial \mu_k^{(l)} > 0 \qquad (15.17)$$

Finalmente, al reconocer que

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial T^2}\right)_{V,\mu_i^{(j)}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu_i^{(j)}} = \frac{C_{V,\mu}}{T},$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial V^2}\right)_{T,\mu_i^{(j)}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\mu_i^{(j)}} = \frac{1}{\varkappa_{T,\mu} V} \quad \text{y}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mu_i^{(j)} \, \partial \mu_k^{(l)}}\right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \eta_i^{(j)}}{\partial \mu_k^{(l)}}\right)_{T,V}$$

la ecuación (15.17) se reduce a la expresión

$$\frac{C_{V,\mu}}{2T} (\delta T)^2 + \frac{1}{2 \varkappa_{T,\mu} V} (\delta V)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \eta_i^{(j)}}{\partial \mu_k^{(l)}}\right)_{T,V} \delta \mu_i^{(j)} \, \delta \mu_k^{(l)} > 0$$

que es una forma cuadrática e implica que $C_{V,\mu} > 0$, $k_{T,\mu} > 0$; es decir, además de recuperarse las condiciones de estabilidad térmica y mecánica, se obtiene

$$\left(\frac{\partial \eta_i^{(j)}}{\partial \mu_k^{(l)}}\right)_{T,V} > 0 \qquad (15.18)$$

para $i, k = 1, \ldots, c$ y $j, l = 1, \ldots, F$. Si $F = 1$, para una mezcla multicomponente se tiene

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \eta_j}\right)_{T,V\,\eta_{i \neq i}} > 0$$

que es el criterio de estabilidad "química o composicional" del sistema.

Una vez más, éste es un caso particular del principio de LeChatellier-Braun. Si a presión, temperatura y $r-1$ concentraciones constantes, provocamos espontáneamente una diferencia de concentraciones en dos regiones del sistema, para una de las componentes ocurre un flujo de la región de mayor a la de menor concentración, hasta restablecerse el equilibrio químico.

PROBLEMAS

15.1. Usar la entalpía como potencial termodinámico para obtener las condiciones de estabilidad termodinámica.

15.2. Repetir el problema anterior, pero con la energía interna como potencial termodinámico.

15.3. Deducir $C_V > 0$ a partir de la ecuación (15.11).

15.4. Dar los pasos conducentes a la ecuación (15.17).

15.5. ¿Hay un análogo de la ecuación (15.7) para un proceso isentrópico, es decir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s > 0?$$

15.6. Con base en un sólido dieléctrico lineal e isotrópico tal que $V \cong$ const. y que esté sometido a un campo externo **E**, obtener las ecuaciones correspondientes a las del fluido, por ejemplo, las ecuaciones (15.6) y (15.7); discutir su significado.

15.7. Repetir el problema anterior para un sólido paramagnético en presencia de un campo magnético **B**.

16

Aplicaciones a la termodinámica química

En el capítulo 13 demostramos que las leyes de la termodinámica no se aplican sólo a sistemas cerrados, sino también a sistemas abiertos, es decir, aquellos que intercambian masa con sus alrededores. De acuerdo con las hipótesis de aditividad impuestas a las variables extensivas tratadas en dicho capítulo, a continuación analizaremos de manera breve las aplicaciones de las leyes de la termodinámica para sistemas abiertos, particularmente en algunos sistemas de interés en la fisicoquímica. Un estudio exhaustivo del tema puede encontrarse en los tratados más especializados mencionados en la bibliografía.

SOLUCIONES IDEALES

El estudio de las soluciones ideales, no necesariamente concebidas como las formadas por un soluto sólido en un solvente ideal, está basado en un conjunto de condiciones que por lo general se satisfacen en la práctica con bastante precisión. Si consideramos un conjunto de N sustancias, sin importar su fase, que se mezclan entre sí, isotérmica e isobáricamente, la solución resultante es ideal si:

1. El volumen de mezclado es nulo, esto es $(\Delta V)_{T,p} = 0$. Como $V(\eta_i,\ldots,\eta_r)$ por el teorema de Euler sobre funciones homogéneas

$$V = \sum_{i=1}^{r} \eta_i v_i^*$$

donde

$$v_i^* = \left(\frac{\partial V}{\partial \eta_i}\right)_{T,p,\eta_r \neq i}$$

es el volumen molar de la *i*ésima componente.

El volumen V_0 antes del mezclado es igual a

$$V_0 = \sum_{i=r}^{r} \eta_i v_i^{*(0)}$$

donde $v_i^{*(0)}$ es el volumen molar de la *i*ésima componente como sustancia pura, esto es, sin sentir la presencia de las demás. Entonces

$$(\Delta V)_{T,p} = \sum_{i=1}^{r} (v_i^* - v_i^{*(0)})\eta_i = 0. \tag{16.1}$$

2. El calor de mezclado es cero y no hay intercambio de calor con los alrededores. Como el cambio de calor se mide por la entalpía, entonces

$$(\Delta H)_{T,p} = H - H_0 = 0 \tag{16.2}$$

donde

$$H = \sum_i \eta_i H_i^*, \qquad H_0 = \sum_i \eta_i H_i^{*(0)}.$$

Aquí, H_i^* y $H_i^{*(0)}$ son las entalpías por mol de la *i*ésima componente en la solución y como sustancia pura, respectivamente.
3. El cambio de entropía de la mezcla es

$$\Delta S = -\eta_1 \mathscr{R} \ln x_1 - \eta_2 \mathscr{R} \ln x_2 - \ldots - \eta_r \mathscr{R} \ln x_r.$$

Si sólo tenemos dos componentes (1 y 2), η_1 y η_2 son los números de moles del solvente y del soluto de la solución, respectivamente, y la fracción mol del solvente y del soluto es

$$x_i = \frac{\eta_i}{\eta_1 + \eta_2}, \; i = 1, 2$$

por lo tanto, suponemos que la solución se comporta como un gas ideal formado por soluto y solvente. En general

$$x_i = \frac{\eta_i}{\sum_i \eta_i}, \; i = 1, \ldots, r.$$

Nótese que en las tres condiciones empleamos la hipótesis de aditividad de las funciones extensivas *H*, *U* y *S*.

Calculemos ahora el potencial químico para cada componente de la solución ideal. Como las restricciones del sistema son $[T, p, \eta_i^{(j)}$ constan-

tes], utilizamos la función de Gibbs (G) que, como sabemos, es el potencial termodinámico para estas restricciones. Por la definición de G tenemos que

$$(\Delta G)_{T,p} = -T\Delta S \tag{16.3}$$

pero

$$\Delta S = S - S_0 = \sum_{i=1}^{r} \eta_i (S_i^* - S_i^{*(0)}) \tag{16.4}$$

donde

$$S = \sum_i \eta_i S_i^*; \qquad S_0 = \sum_i \eta_i S_i^{*(0)}.$$

S_i^* y $S_i^{*(0)}$ están definidas como las entropías molares de la componente *i*ésima en la solución y de la sustancia pura, respectivamente. Al combinar las ecuaciones (16.3) y (16.4), obtenemos

$$(\Delta G)_{T,p} = -T \sum_{i=1}^{r} (S_i^* - S_i^{(0)})\eta_i \tag{16.5}$$

y mediante la condición 3 de solución ideal, obtenemos

$$\Delta S = -\mathscr{R} \sum_{i=1}^{r} \eta_i \ln x_i \tag{16.6}$$

donde la suma afecta a todas las componentes de la solución que hay en el solvente.

Si combinamos las ecuaciones (16.5) y (16.6), tenemos que

$$(\Delta G)_{T,p} = \mathscr{R}T \sum_{i=1}^{r} \eta_i \ln x_i \tag{16.7}$$

Por otro lado, al considerar el cambio de G debido a la mezcla de los componentes, resulta

$$(\Delta G)_{T,p} = \sum_i \eta_i (G_i^* - G_i^{(0)}) \tag{16.8}$$

donde

$$G = \sum_{i=1}^{r} \eta_i G_i^*, \qquad G_0 = \sum_i^{r} \eta_i G_i^{(0)}$$

con G_i^* y $G_i^{(0)}$ definidas como las energías molares de Gibbs de la *i*ésima componente en la solución y como sustancia pura, respectivamente.

Al diferenciar la ecuación (16.8) respecto a η_j, obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial \eta_j}(\Delta G)_{T,p} = \sum_{i=1}^{r} \eta_i \frac{\partial}{\partial \eta_j}(G_i^* - G_i^{(0)}) + \sum_{i=1}^{r} \frac{\partial \eta_i}{\partial \eta_j}(G_i^* - G_i^{(0)}).$$

Como $G_i^{(0)}$ es constante y $\partial\eta_i/\partial\eta_j = \delta_{ij}$, tenemos que

$$\frac{\partial}{\partial \eta_j}(\Delta G)_{T,p} = \sum_{i=1}^{r} \eta_i \frac{\partial}{\partial \eta_j}(G_i^*)_{T,p} + G_j^* - G_j^{(0} \tag{16.9}$$

Por la ecuación de Gibbs-Duhem para T y p constantes, tenemos que

$$\sum_i \eta_i d\mu_i = 0.$$

Pero por definición $\mu_i = G_i^*$ y, por lo tanto

$$d\mu_i = dG_i^*$$

entonces, el resultado anterior puede reescribirse como

$$\sum_i \eta_i dG_i^* = 0$$

y por consiguiente

$$\sum_{i=1}^{r} \eta_i \frac{\partial G_i^*}{\partial \eta_j} = 0$$

para cualquier $j = 1,\ldots,r$. Al sustituir este resultado en la ecuación (16.9), obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial \eta_j}(\Delta G)_{T,p} = G_j^* - G_j^{*(0)} \tag{16.10}$$

Por otra parte, de la ecuación (16.7)

$$(\Delta G)_{T,p} = \mathscr{R}T\sum_i \eta_i \ln \eta_i - \mathscr{R}T\sum_i \eta_i \ln (\sum_k \eta_k).$$

Derivando ahora con respecto a η_j

$$\frac{\partial}{\partial \eta_j}(\Delta G)_{T,p} = \mathscr{R}T \left\{ \sum_{i=1}^{r} \delta_{ij} \ln \eta_i - \sum_i \delta_{ij} \ln (\sum_k \eta_k) \right\}$$

Al simplificar e igualar este resultado con la ecuación (16.10), se obtiene que,

$$G_j^* - G_j^{*(0)} = RT[\ln \eta_j - \ln \sum_k \eta_k]$$

donde

$$\sum_i \frac{\eta_i}{\sum_k \eta_k} = 1$$

Mediante la definición de fracción mol, esta ecuación se transforma en

$$G_j^* = G_j^{*(0)} + \mathscr{R}T \ln x_j$$

Con base en $\mu_i = G_i^*$ y $\mu_j^{(0)} = G_j^{*(0)}$, la expresión anterior finalmente se reduce a

$$\mu_j = \mu_j^{(0)}(T,p) + \mathscr{R}T \ln x_j \qquad (16.11)$$

donde $\mu_j^{(0)} = \mu_j^{(0)}(T,p)$ es el potencial químico de la *i*ésima componente, que depende de la presión y la temperatura de la solución ideal. Este resultado, como veremos más adelante, es de enorme importancia en la termodinámica química.

LEY DE ACCIÓN DE MASAS

La ley de acción de masas fue descubierta por Berthelot, pero fueron Guldberg y Waage quienes establecieron una ley empírica sobre el comportamiento de las masas de los reactantes y reactivos en una reacción química.

Simbolizamos una reacción química como

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \dots + \nu_r B_r \rightleftharpoons \nu_{r+1} B_{r+1} + \dots + \nu_s B_s \qquad (16.12)$$

donde ν_i con $1 \leq i \leq r$, representa el número de las moléculas de la sustancia B_i en reacción y ν_j con $r+1 \leq j \leq s$, el número de moléculas de la sustancia B_j que es consecuencia de la reacción. Los ν_i son los coeficientes estequiométricos que hacen que la reacción (16.12) esté "balanceada".

Al considerar la siguiente convención

$$\text{Si} \quad i = 1, 2, \dots, r, \ \nu_i > 0$$

$$\text{Si} \quad i = r+1, r+2, \dots, s, \ \nu_i < 0$$

la ecuación (16.12) se puede expresar como

$$\sum_{i=1}^{s} \nu_i B_i = 0. \tag{16.13}$$

La ley de acción de masas se representa de la siguiente manera

$$\frac{[B_1]^{\nu_1} [B_2]^{\nu_2} \dots [B_r]^{\nu_r}}{[B_{r+1}]^{\nu_{r+1}} \dots [B_s]^{\nu_s}} = K_c^*(T,p) \tag{16.14}$$

donde $[B_i]^{\nu_i}$ simboliza la concentración de la sustancia B_i elevada a su respectivo coeficiente estequiométrico, ν_i y K_c^* (T,p) es una constante que depende sólo de la temperatura y la presión del sistema a las cuales ocurre la reacción.

A continuación demostraremos la ley de acción de masas con base en el concepto de potencial termodinámico. Supongamos que en el sistema sólo se hace trabajo volumétrico. Por lo tanto, a partir de la definición de G y la ecuación de Gibbs-Duhem, tenemos que

$$\delta G = V\delta p - S\delta T + \sum_{i=1}^{s} \mu_i \delta\eta_i$$

Como T y p son constantes

$$\sum_i \mu_i d\eta_i = 0 \tag{16.15}$$

Nótese que los números de moles de las especies, η_i, no son constantes; sólo $N = \sum_{i=1}^{s} \eta_i$ es constante.

De acuerdo con la hipótesis de que el cambio del número de moles, $\delta\eta_i$, de la $i$esima sustancia se debe sólo a la reacción química, η_i y la correspondiente ν_i están relacionadas entre sí por una constante, esto es

$$\delta\eta_i = c\nu_i\, , i = 1, \dots, s$$

donde c es una constante independiente de η_i. Entonces escribimos esta ecuación en la forma

$$\frac{\delta\eta_i}{\nu_i} = \frac{\delta\eta_k}{\nu_k} = \dots = c \tag{16.16}$$

que es una manera de expresar la conservación de la masa en la reacción química. En efecto, como $\delta N = 0$, $\Sigma\delta\eta_i = c\Sigma\delta\nu_i = 0$.

Al sustituir la ecuación (16.16) en la ecuación (16.15), obtenemos

$$\sum_i c\mu_i \nu_i = 0$$

o bien

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \qquad (16.17)$$

La ecuación (16.17) es válida para sistemas donde sólo hay una reacción química, como la ecuación (16.12) que es una característica del equilibrio químico.

A fin de emplear el resultado de la ecuación (16.11), supongamos que la solución es ideal. Al sustituir este resultado en la ecuación (16.17), obtenemos

$$\sum_i \nu_i \mu_j^{(0)} + RT \sum_{i=1}^{s} \nu_i \ln x_i = 0$$

o bien

$$\Pi_i x_i^{\nu_i} = \exp(-\sum_{i=1}^{s} \nu_i \mu_i^{(0)}/RT) \qquad (16.18)$$

de manera que el producto de las fracciones molares de las sustancias que intervienen en la reacción, elevadas a su respectivo coeficiente estequiométrico, es función sólo de la temperatura y la presión.

Si definimos

$$\exp(-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^{s} \nu_i \mu_i^{(0)}) = K^* (T,p)$$

entonces, la ecuación (16.18) se transforma en

$$\prod_{i=1}^{r} x_i^{\nu_i} = K^* (T,p)$$

y mediante la convención de signos [ecuación (16.13)], este resultado se expresa en la forma

$$\frac{[x]^{\nu_1} [x_2]^{\nu_2} \dots [x_r]^{\nu_r}}{[x_{r+1}]^{\nu_{r+1}} \dots [x_s]^{\nu_s}} = K^* (T,p) \qquad (16.19)$$

En soluciones diluidas, las fracciones molares de las componentes de la solución $[x_i]$ son proporcionales a las respectivas concentraciones $[B_i]$. Entonces, la ecuación (16.19) se convierte en

$$\frac{(\alpha [B_1])^{r_1} (\alpha [B_2])^{r_2} \dots (\alpha [B_r]^{\nu_r})}{(\alpha [B_{r+1}]^{\nu_{r+1}} \dots (\alpha [B_s])^{\nu_s}} = K^* (T,p)$$

donde α es el factor de proporcionalidad entre las fracciones molares y las concentraciones de cada sustancia B_i que interviene en la reacción

$$[x_i] = \alpha [B_i]$$

Simplificando se tiene que

$$\frac{[B_1]^{\nu_1} \ldots [B_r]^{\nu_r}}{[B_{r+1}]^{\nu_{r+1}} \ldots [B_s]^{\nu_s}} = \frac{\alpha^{\nu_1} \ldots \alpha^{\nu_r}}{\alpha^{\nu_{r+1}} \ldots \alpha^{\nu_s}} K^* (T,p) \tag{16.20}$$

Si definimos una nueva constante $K_c(T,p)$ como

$$K_c(T,p) = \left[\frac{\alpha^{\nu_1} \ldots \alpha^{\nu_r}}{\alpha^{\nu_{r+1}} \ldots \alpha^{\nu_s}} K^* (T,p) \right]^{-1}$$

la ecuación (16.20) se representa de la manera siguiente

$$\frac{[B_{r+1}]^{\nu_{r+1}} \ldots [B_s]^{\nu_s}}{[B_1]^{\nu 1} [B_2]^{\nu 2} \ldots [B_r]^{\nu r}} = K_c (T,p) \tag{16.21}$$

La ecuación (16.21) expresa a la ley de acción de masas en su formación más conocida, que es válida *sólo para soluciones diluidas*, contrariamente a la ecuación (16.17) que tiene validez general.

La ley de acción de masas constituye uno de los resultados más importantes de la termodinámica de las reacciones químicas y su conceptualización genera a menudo confusiones graves en la formulación termodinámica de estos sistemas. Para exponer este problema con mayor claridad consideremos la ecuación (13.2) para sistemas abiertos. Mediante la ecuación (16.12) que expresa la forma general para una reacción química, vamos a introducir una cantidad auxiliar ξ llamada el **grado de avance** o **coordenada de la reacción**, cuyo valor es igual al número de reacciones moleculares unitarias $\sum_{i=1}^{r} \nu_i B_i \rightarrow \sum_{j=i+1}^{s} \nu_j B_j$. Por ejemplo, en la reacción

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$$

ξ es igual al número de reacciones en que una molécula de N_2 reacciona con otra de oxígeno para formar 2 moléculas de NO. Entonces $\nu_{N_2} = 1$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{NO} = -2$. Este resultado indica, por ejemplo, qué tanto ha avanzado la reacción de izquierda a derecha a partir de un estado inicial arbitrariamente escogido pero fijo [por ejemplo, $\nu_{NO}(t = 0) = 0$]. Si la reacción procede de manera infinitesimal y reversible, el cambio $d\,\xi$ en ξ produce un cambio en G a T y p constantes de

$$(dG)_{T,p} = -d\xi\left(\sum_{i=1}^{r}\mu_i\nu_i - \sum_{j=i+1}^{s}\mu_j\nu_j\right) \tag{16.22}$$

debido a que

$$(dG)_{T,p} = \Sigma\,\mu_i d\eta_i$$

Así pues, la ley de acción de masas puede escribirse también como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}^{eq} = 0 \tag{16.23}$$

Sin embargo, en un proceso infinitesimal en que las concentraciones de los reactivos varían por una cantidad $d\eta_i$, *antes* de alcanzar el equilibrio la variación en el término $\Sigma\mu_i d\eta_i$ se expresa como $\left(\sum_i \mu_i\nu_i\right)d\xi$, donde la suma afecta a todos los reactivos ($\nu_i > 0$) y productos ($\nu_i < 0$).

Algunos autores definen la afinidad química como

$$A \equiv \sum_i \mu_i\,\nu_i \tag{16.24}$$

y por lo tanto

$$TdS = dU + pdV - Ad\xi \tag{16.25}$$

entonces $A^{eq} = 0$.

La ecuación (16.25) o su transformada de Legendre

$$dG = SdT + Vdp - Ad\xi \tag{16.25'}$$

deben interpretarse con mucho cuidado, debido a que en ambos casos las diferenciales de G o de S se refieren a procesos infinitesimales y reversibles que ocurren en un espacio de estados que *no* es el espacio termodinámico habitual, pues ξ es una parámetro que parametriza la evolución de la reacción, aun cuando los equilibrios térmico (T = cte.) y mecánico (p = cte.) ya se han establecido. En este espacio $A > 0$ indica los puntos a lo largo del eje ξ en los cuales la reacción (16.12) se verifica de izquierda a derecha, en tanto que $A < 0$ indica lo contrario. Sólo cuando $A = 0$ hay equilibrio termodinámico y $\xi^{eq} = \xi^{eq}(T,p)$; es decir, ξ es una función de las variables independientes. El espacio (U,V,ξ) o (p,T,ξ) es un espacio de estados más general que el espacio de variables concebido hasta ahora y se conoce como **espacio extendido**. En este espacio y *sólo* en él, $A = A\,(p,T,\xi)$ es la fuerza que impulsa a la reacción química, así como p es la fuerza que produce cambios en el volumen.

En el caso particular de soluciones (¡o gases!) ideales para las cuales se cumple la ecuación (16.18), mediante el uso de ésta y de la ecuación de Gibbs-Helmholz para ΔH y ΔG, donde $\Delta H \equiv H\ (T,p,\xi + d\xi) - H\ (p,T,\xi)$, se cumple que

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = -\frac{\Delta H}{\mathscr{R}T^2} \tag{16.26}$$

donde ΔH es el calor absorbido o generado en la reacción, según el signo de K^* dado por la ecuación (16.19). Como puede verificarse fácilmente, la ecuación (16.26) es un enunciado del principio de LeChatellier-Braun para reacciones químicas y permite obtener K^* a partir de ΔH o viceversa.

A fin de ejemplificar los conceptos involucrados en la termodinámica de las reacciones químicas, consideraremos la reacción

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,H_2$$

para la cual $\nu_{NH_3} = 2$, $\nu_{N_2} = -1$ y $\nu_{H_2} = -3$. De acuerdo con la definición de ξ, si partimos de un estado inicial de referencia con η_0 moles de NH_3 y sin nitrógeno ni amoniaco, entonces

$$\eta_0 d\xi = \frac{-d\eta_i}{\nu_i}$$

para toda i, pues al iniciarse la reacción $\eta_{NH_3} = \eta_0$ y las η restantes son cero. A un tiempo t

$$\eta_0 \xi = \frac{1}{-\nu_i}(\eta_i(t) - \eta_0)$$

por lo tanto

$$\eta_{NH_3} = (1 - 2\xi)\,\eta_0$$

$$\eta_{N_2} = \eta_0 \xi$$

$$\eta_{H_2} = 3\,\eta_0 \xi$$

y

$$\Sigma\,\eta_i = \eta_0 (1 + 2\,\xi)$$

entonces, las fracciones mol pueden obtenerse fácilmente; asimismo, de acuerdo con la ecuación (16.21), el equilibrio es

$$K_c(T,p) = \frac{\frac{\xi_e}{1+2\xi_e}\left(\frac{3\xi_e}{1+2\xi_e}\right)^3}{\left(\frac{1-2\xi_e}{1+2\xi_e}\right)^2} = \frac{9\xi_e^4}{(1-4\xi_e^2)^2}$$

donde ξ_e es el valor de equilibrio de ξ.

A partir de la ecuación (16.26) se puede escribir que

$$\frac{d\ln K_c}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{\mathscr{R}}$$

$$\Delta H = -2.3R\frac{d\log_{10} K_c}{dT}$$

Al graficar el $\log_{10}K$ vs T^{-1}, la pendiente de esa curva multiplicada por 2.3 R es el calor de la reacción. Así pues si se conoce este calor puede determinarse ξ_e o recíprocamente, si se conocen las concentraciones de equilibrio para la reacción se pueden obtener los valores de K a diferentes temperaturas y presiones y de ahí deducir ΔH.

Con base en la hipótesis de que los gases que reaccionan son ideales, los resultados anteriores pueden simplificarse de la manera siguiente

$$\mu_K(T,p) = \mathscr{R}T(\phi_K + \ln p + \ln x_K) \quad (16.27)$$

donde ϕ_K depende sólo de T. Con esta ecuación

$$K(T,p) = \frac{[B_{r+1}]^{\nu+1}\dots[B_s]^{\nu_s}}{[B_1]^{\nu 1}\dots[B_r]^{\nu r}}p^{\sum_i \nu_i} \quad (16.28)$$

y

$$\ln K = -(\nu_{r+1}\phi_{r+1} + \dots + \nu_s\phi_s - \nu_1\phi_1 - \dots - \nu_r\phi_r) \quad (12.29)$$

con

$$\phi_K = \frac{h_0}{\mathscr{R}T} - \frac{1}{\mathscr{R}}\int\frac{\int C_p dT}{T^2}dT - \frac{S_0}{\mathscr{R}} \quad (16.30)$$

donde h_0 y S_0 son la entalpía y la entropía, respectivamente, medidas en el estado estándar. Una discusión más amplia de estos resultados se encuentra en los problemas de este capítulo.

SISTEMAS OSMÓTICOS

Un sistema termodinámico muy importante en fisicoquímica y en particular en el transporte de masa y energía a través de membranas,

cuya aplicación es frecuente en la actualidad en problemas de bioquímica, es el sistema osmótico. El fenómeno de la ósmosis fue descubierto en 1877 por el fisiólogo alemán Pfeffer quien observó que un soluto disuelto en un solvente ejerce una presión sobre una membrana impermeable a él, pero que permite libremente el paso del solvente. Al establecerse el equilibrio se produce una diferencia de presiones entre la solución y el solvente, separados por la membrana, que se llama **presión osmótica**. En esta sección estudiaremos los aspectos termodinámicos más relevantes de este fenómeno.

Consideremos al sistema más simple; para el cual se nos impide elegir a G como potencial termodinámico para estudiar sus propiedades en un estado de equilibrio. En general, llamaremos osmótico a todo el sistema, pero en particular nos restringiremos al caso más conocido y ampliamente tratado en textos de termodinámica o fisicoquímica. Más aún, señalaremos varias falacias respecto a los planteamientos de este sistema y expondremos la manera como se deducen ecuaciones más generales que las que se obtienen de la forma habitual; ecuaciones que, por supuesto, se pueden reducir a ecuaciones particulares mediante hipótesis adecuadas.

Supongamos un recipiente dentro de un termostato a temperatura constante, con una membrana rígida permeable a la componente (1) (véase la figura 16.1).

El sistema consta de dos fases: la fase (1), con una componente, y la fase (2), con dos componentes. Indicaremos con un superíndice las fases y con un subíndice las componentes.

Podemos imaginar al sistema como azúcar y agua, y llamar a una soluto y a la otra solvente. Las presiones en ambas fases no son necesariamente iguales; además, existen dos pistones que controlan las restricciones geométricas del sistema, a saber, los volúmenes de las fases.

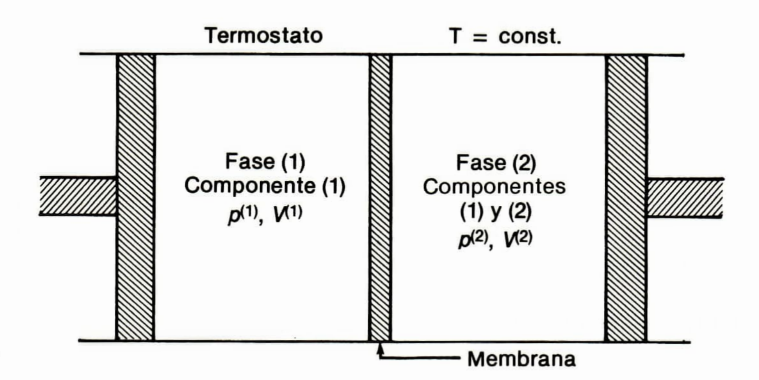


Figura 16.1

Si el sistema está en un estado inicial, con sus volúmenes $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$, y mediante un proceso virtual desplazamos al sistema de su estado de equilibrio, el trabajo realizado por el sistema contra las restricciones iniciales será

$$d'W_{0_{rev}} = p^{(1)}\, dV^{(1)} + p^{(2)}\, dV^{(2)} \tag{16.31}$$

Al sustituir la ecuación (16.31) en la ecuación fundamental para el potencial termodinámico, obtenemos

$$\delta\varphi = \delta U - T\delta S + p^{(1)}\, \delta V^{(1)} + p^{(2)}\, \delta V^{(2)} \tag{16.32}$$

donde δ respresenta un proceso virtual infinitesimal hacia un estado de equilibrio con mayor grado de restricciones, que no es necesario describir explícitamente.

La ecuación (16.32) es semejante a la variación de una función de Gibbs, pero todavía no hemos comentado el tipo de funciones que imitan a φ. A fin de precisar las características del equilibrio de este sistema, necesitamos obtener un potencial termodinámico con un valor extremal para las restricciones iniciales; esto es, necesitamos una función termodinámica que imite a φ para distintas trayectorias. Evidentemente, hay varias formas de escoger el potencial termodinámico según la trayectoria seleccionada en el espacio de estados termodinámicos. Sea

$$\phi = U - TS + p^{(1)}V^{(1)} + p^{(2)}V^{(2)} \tag{16.33}$$

donde ϕ es una función termodinámica, ya que es función de U, T, S, p y V; sin embargo, ésta no es la función de Gibbs, pues en general, $p^{(1)} \neq p^{(2)}$.

Si ahora consideramos una trayectoria en el espacio de estados termodinámicos para la cual la temperatura y las presiones son constantes, entonces

$$(\delta\phi)_{T,p^{(1)},p^{(2)}} = \delta U - T\delta S + p^{(1)}\delta V^{(1)} + p^{(2)}\delta V^{(2)} \tag{16.34}$$

y

$$(\delta\phi)_{T,p^{(1)},p^{(2)}} = (\delta\varphi)_{T,p^{(1)},p^{(2)}} = 0$$

donde ϕ imita a φ.

Si introducimos las hipótesis de aditividad para la energía interna y la entropía, es decir

$$U = U^{(1)} + U^{(2)}$$

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}$$

entonces

$$\phi = [U^{(1)} + p^{(1)}V^{(1)} - TS^{(1)}] + [U^{(2)} + p^{(2)}V^{(2)} - TS^{(2)}]. \quad (16.35)$$

Esto es, ϕ es *la suma de las funciones de Gibbs para cada fase*, pero no es la función de Gibbs de todo el sistema, pues no se ha definido una presión para el sistema total. En pocas palabras, no hay una función G definida para todo el sistema.

A partir de la variación de ϕ, si el sistema es abierto

$$(\delta\phi)_{T,p^{(1)},p^{(2)}} = \delta[G^{(1)} + G^{(2)}]_{T,p^{(1)},p^{(2)}}$$

$$= (\delta G^{(1)})_{T,p^{(1)}} + (\delta G^{(2)})_{T,p^{(2)}} \quad (16.36)$$

pero, para $i = 1, 2$

$$G^{(i)} = U^{(i)} + p^{(i)}V^{(i)} - TS^{(i)}$$

$$\delta G^{(i)} = \delta U^{(i)} + p^{(i)}\delta V^{(i)} + V^{(i)}\delta p^{(i)} - T\delta S^{(i)} - S\delta T^{(i)} \quad (16.37)$$

y $\delta U^{(i)}$ para sistemas abiertos está dada por

$$\delta U^{(1)} = T\delta S^{(1)} - p^{(1)}\delta V^{(1)} + \mu_1^{(1)}\,\delta\eta_1 \quad (16.38)$$

$$\delta U^{(2)} = T\delta S^{(2)} - p^{(2)}\delta V^{(2)}\ \mu_1^{(2)}\,\delta\eta_1 + \mu_2^{(2)}\,\delta\eta_2 \quad (16.39)$$

Al sustituir las ecuaciones (16.38) y (16.39) en la ecuación (16.37) y sumarlas, la ecuación (16.36) se reduce a

$$\delta(\phi)_{T,p^{(1)},p^{(2)}} = \mu_1^{(1)}\delta\eta_1 + \mu_1^{(2)}\delta\eta_1 + \mu_2^{(2)}\delta\eta_2$$

es decir

$$(\delta\phi)_{T,p^{(1)},p^{(2)}} = \mu_1^{(1)}\delta\eta_1 + \mu_2^{(2)}\delta\eta_1 + \mu_2^{(2)}\delta\eta_2 = 0. \quad (16.40)$$

Como $\eta_1 = \eta_1^{(1)} + \eta_1^{(2)}$

$$\delta\eta_1^{(1)} = -\,\delta\eta_1^{(2)} \quad (16.41)$$

por ser un sistema cerrado, y

$$\delta \eta_2^{(2)} = 0 \qquad (16.42)$$

porque la membrana es permeable, únicamente, a la componente (1).

Al sustituir las ecuaciones (16.41) y (16.42) en la ecuación (16.40), obtenemos

$$(\delta \phi)_{T,p^{(1)},p^{(2)}} = (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)})\, \delta \eta_1^{(1)} = 0$$

es decir

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}. \qquad (16.43)$$

La ecuación (16.43) expresa que los potenciales químicos de la componente a la que es permeable la membrana, son iguales. Esta condición es una característica de equilibrio semejante a la condición de equilibrio químico del líquido con su vapor, obtenida anteriormente donde no existía membrana y, por lo tanto, había acceso libre de materia en ambas fases. Aquí, la presencia de la membrana implica que el equilibrio existe entre las dos fases que se difunden, a pesar de que las presiones entre éstas no sean las mismas.

Debido a que las presiones son distintas y los potenciales químicos iguales, es válido referirse a la *presión osmótica entre las dos fases separadas por la membrana*. Así, definimos la presión osmótica como

$$\Pi = p^{(2)} - p^{(1)}. \qquad (16.44)$$

Ahora pretendemos calcular esta diferencia de presiones como función de las concentraciones de las componentes en ambas fases, para lo cual emplearemos la condición (16.43), misma que no implica *igualar las energías libres de Gibbs para cada fase.*

Recordemos que la segunda ley para sistemas abiertos establece que los potenciales químicos, que son las funciones de Gibbs por mol, son funciones de las presiones, la temperatura y las concentraciones, es decir

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(j)} (T, p^{(j)}, \eta_i^{(j)}).$$

Para el potencial químico en la fase (1) tenemos

$$d\mu_1^{(1)} = v_1^{*(1)}\, dp^{(1)} - s_1^{*(1)}\, dT \qquad (16.45)$$

donde hemos usado la ecuación de Gibbs-Duhem para una fase. Aquí,

$v_1^{*(1)}$ es el volumen de la componente (1) por mol, y $s_1^{*(1)}$ la entropía por mol.

Para la segunda fase, en la cual el potencial químico depende de las concentraciones de las dos componentes

$$d\mu_1^{(2)} = v_1^{*(2)}dp^{(2)} - s_1^{*(2)}\,dT + \left(\frac{\partial\mu_1^{(2)}}{\partial\eta_1^{(2)}}\right)_{T,p^{(2)}} d\eta_1^{(2)} + \left(\frac{\partial\mu_1^{(2)}}{\partial\eta_2^{(2)}}\right)_{T,p^{(2)}} d\eta_2^{(2)} \tag{16.46}$$

donde $v_1^{*(2)}$ es el volumen por mol de la componente (1) en la fase (2), y $s_1^{*(2)}$ la entropía por mol de la componente (1) en la fase (2).

Ahora, mediante la condición de equilibrio, ecuación (16.43)

$$d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)}.$$

Entonces, es necesario resolver este sistema de formas diferenciales, sujetas a ciertas condiciones que son fáciles de imaginar.

Supongamos que se tienen las dos fases sin la componente (2). En la primera fase hay $\eta_1^{(1)}$ moles de la componente (1) y en la segunda fase hay $\eta_1^{(2)}$ moles de la misma componente; es decir, inicialmente la presión osmótica es cero ($\Pi = 0$).

Ahora, agregamos a la fase (2) $\eta_2^{(2)}$ moles de la componente (2), manteniendo la presión en la fase (1) fija. Como T es constante, sólo $p^{(2)}$ puede variar para contrarrestar el efecto de añadir $\eta_2^{(2)}$ moles a la fase (2). Pero en este proceso, de acuerdo con la ecuación (16.45)

$$d\mu_1^{(1)} = 0$$

pues $p^{(1)} = \text{cte.}$ y $T = \text{cte.}$; por lo tanto

$$d\mu_1^{(2)} = 0.$$

Entonces, al sustituir los valores $d\eta_1^{(2)} = 0$ y $dT = 0$, obtenemos a partir de la ecuación (16.46)

$$v_1^{*(2)}\,dp^{(2)} = -\left(\frac{\partial\mu_1^{(2)}}{\partial\eta_2^{(2)}}\right)_{T,p^{(2)}} d\eta_2^{(2)}. \tag{16.47}$$

Esta ecuación se puede integrar bajo la condición inicial de que, para $\eta_2^{(2)} = 0$, las presiones en las fases (1) y (2) son iguales, y para una concentración arbitraria $\eta_1^{(2)}$, la presión en la fase (2) es $p^{(2)}$, de manera que

$$\Pi = p^{(2)} - p^{(1)} = -\int_0^{\eta_2^{(2)}} \frac{1}{v_1^{*(2)}} \left(\frac{\partial\mu_1^{(2)}}{\partial\eta_2^{(2)}}\right)_{T,p^{(2)}} d\eta_2^{(2)} \tag{16.48}$$

La ecuación (16.48) es la expresión más general para calcular la presión osmótica entre dos fases separadas por una membrana semipermeable a sólo una de las componentes. Nótese que esta ecuación está restringida sólo a las hipótesis referidas a sistemas abiertos, o sea, las aditividades de las funciones termodinámicas.

A fin de evaluar la integral (16.48) se requiere saber de qué manera dependen sus términos de la concentración $\eta_2^{(2)}$, lo cual se logra empíricamente o por medio de una teoría molecular.

Vale la pena subrayar que en muchos textos se deduce la ley de Henry a partir de hipótesis equivocadas, pues se supone que las energías libres de Gibbs en las fases (1) y (2) son iguales. Al respecto lo único que puede afirmarse es que, debido a la presencia de la membrana, el equilibrio químico sólo se mantiene entre las componentes intercambiables.

Para obtener la ley de Henry vamos a introducir algunas simplificaciones. Si suponemos que la solución es ideal, entonces

$$\mu_1^{(2)} = \mu_1^{(2)}(T,p^{(2)}) + \mathscr{R}T \ln x_1^{(2)}$$

$$= \overset{0}{\mu}{}_1^{(2)}(T,p^{(2)}) + \mathscr{R}T \ln \eta_1^{(2)} - \mathscr{R}T \ln (\eta_1^{(2)} + \eta_2^{(2)})$$

de manera que

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{(2)}}{\partial \eta_2^{(2)}}\right)_{T,p^{(2)}} = -\frac{\mathscr{R}T}{\eta_1^{(2)} + \eta_2^{(2)}}.$$

Además

$$v_1^{*(2)} = \overset{0}{v}{}_1^{(2)}$$

esto es, el volumen molar de la componente (1) en la fase (2) es el mismo que ocuparía esa componente como sustancia pura en la fase (2), entonces

$$\overset{0}{v}{}_1^{(2)} = \overset{0}{v}{}_1^{*}$$

donde $\overset{0}{v}{}_1^{*}$ es el volumen por mol de la componente (1) a temperatura T y presión $p^{(2)}$. En esta segunda aproximación no consideramos la influencia que ejerce la presión $p^{(2)}$ sobre este volumen. Ahora podemos obtener la presión osmótica del sistema (figura 16.1) para soluciones ideales

$$\Pi = \frac{\mathscr{R}T}{v_1^*} \int_0^{\eta_2^{(2)}} \frac{d\eta_2^{(2)}}{\eta_1^{(2)} + \eta_2^{(2)}} = -\frac{\mathscr{R}T}{v_1^*} \ln x_1^{(2)} \tag{16.49}$$

donde $x_1^{(2)}$ es la fracción molar de la componente transferible en la fase (2).

Por último, como una tercera aproximación, supongamos que la solución es diluida. Entonces

$$x_2^{(2)} \ll x_1^{(2)} < 1$$

y como

$$x_1^{(2)} + x_2^{(2)} = 1$$

$$\ln x_1^{(2)} = \ln(1 - x_2^{(2)}) \cong -x_2^{(2)}$$

por lo tanto

$$\Pi = \frac{\mathcal{R}T}{v_1^*} \frac{\eta_2^{(2)}}{\eta_1^{(1)} + \eta_2^{(2)}} \cong \frac{\mathcal{R}T}{v_1^* \eta_1^{(2)}} \eta_2^{(2)} = \frac{\mathcal{R}T}{V^{(2)}} \eta_2^{(2)}$$

con base en que la solución es ideal y diluida, a fin de aproximar $\eta_1^{(2)} \cong \eta_1^{(2)} + \eta_2^{(2)}$; finalmente, por ser una solución ideal

$$\overset{\circ}{v}_1^* = \frac{V^{(2)}}{\eta_1^{(2)}}$$

donde $V^{(2)}$ es el volumen de la fase (2).

Al sustituir estas consideraciones en la ecuación (16.49), obtenemos la ley de Henry

$$\Pi = \frac{\mathcal{R}T}{V^{(2)}} \eta_2^{(2)} \qquad (16.50)$$

"La presión osmótica multiplicada por el volumen de la fase (2), es igual a $\mathcal{R}T$ veces el número de moles del soluto en dicha fase."

La ley de Henry afirma que si tenemos una membrana y las dos fases —y al principio tenemos dos componentes—, al agregar un soluto $\eta_2^{(2)}$ de manera que se mantenga un coeficiente de dilución, la presión que ese exceso de moles ejercerá sobre la membrana, manteniendo el equilibrio químico, es la misma que ejercería si se comportara como un gas ideal que ocupa el volumen de dicha fase.

La ley de Henry es, por consiguiente, un caso particular de un resultado general deducible lógicamente a partir del análisis de potenciales termodinámicos. Este resultado es válido sólo para interacciones débiles que imponen la aditividad de funciones termodinámicas. Lo anterior implica que la membrana es ideal; es decir, no hay energía de interacción entre las fases del sistema, ni interfase en la membrana y las soluciones son ideales y diluidas.

TENSIÓN SUPERFICIAL

Hasta ahora hemos estudiado una variedad de sistemas termodinámicos cuyas propiedades no resienten la influencia de la superficie. Sin embargo, en la práctica estos sistemas no son muy comunes, por lo que es conveniente estudiar, aunque sea de manera introductoria, la influencia de la superficie del sistema, ya que tiene extensas aplicaciones en fisicoquímica, en ingeniería química (burbujas, equilibrio líquido-vapor), en catálisis y en suspensiones coloidales. El problema esencial que se plantea consiste en caracterizar la superficie del sistema. En general, dicha caracterización es la siguiente:

1. **Superficies de discontinuidad matemática**. La superficie se presenta como una membrana bidimensional elástica sin espesor, por ejemplo, la interfase entre un líquido y su vapor, a la cual se le puede aplicar un esfuerzo tensil. Bajo este punto de vista, el líquido y el vapor están separados por tal superficie de discontinuidad, donde la densidad del líquido experimenta una transición abrupta a la densidad de vapor o viceversa.
2. **Película de espesor finito**. Este modelo es más realista que el anterior, ya que supone a la superficie no como una superficie matemática, sino como un espesor finito, donde la densidad es una función continua de la posición. Entonces, el sistema ya no es homogéneo, pues se complican la distinción física y la separabilidad mecánica de las dos fases. Esto implica que no se puede realizar un análisis termodinámico preciso sin antes considerar la estructura de la película superficial.
3. En esta caracterización, que es más sofisticada que las anteriores, es necesario considerar cómo la curvatura de la película afecta a su tensión superficial (por ejemplo, un menisco) y al comportamiento termodinámico del sistema. La curvatura debe ser demasiado grande para que tenga un efecto apreciable.

A continuación estudiaremos la caracterización más sencilla, es decir, la superficie de discontinuidad matemática. Para simplificar, vamos a describir el problema del equilibrio de una gota con su vapor. Deseamos encontrar una ecuación que represente las características del equilibrio entre ambas fases, de acuerdo con los efectos de tensión superficial, para de allí deducir la termodinámica del sistema. El punto de partida es la desigualdad que enunciamos anteriormente cuando estudiamos los potenciales termodinámicos

$$\Delta\varphi = \Delta U - \int Tds + (\Delta W_0)_{rev} = (\Delta W_1)_{rev} > 0.$$

Recordemos que la forma explícita de la función φ depende del tipo de trabajo realizado, que en este caso corresponde por una parte a trabajo volumétrico y por otra al trabajo efectuado para incrementar el área de la película por la cantidad dA.

Para demostrar cómo interviene la tensión superficial (σ) en tal proceso vamos a deducir la famosa ecuación de Laplace que posteriormente utilizaremos. Imaginemos una gota rodeada por su vapor (ambos en equilibrio) contenida en un recipiente de paredes elásticas, como se muestra en la figura 16.2. Denotemos a la presión de la gota por $p^{(2)}$, que puede ser diferente a la presión del vapor denotada por $p^{(1)}$. En este ejemplo el medio ambiente interactúa con el sistema sólo a través de la fase de vapor; así pues, cualquier trabajo intercambiado entre el sistema y su medio ambiente será trabajo volumétrico a la presión $p^{(1)}$, es decir

$$d'W_0^{rev} = p^{(1)}dV. \tag{16.51}$$

Pero $V = V^{(1)} + V^{(2)}$, entonces

$$dV = dV^{(1)} + dV^{(2)}$$

donde $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$ son los volúmenes correspondientes a las fases vapor y líquido (en la gota), respectivamente. Con base en este resultado se obtiene

$$d'W_0^{rev} = p^{(1)}dV^{(1)} + p^{(1)}dV^{(2)}. \tag{16.52}$$

Ahora supongamos que el sistema no solamente establece contacto con su medio ambiente a través de su fase vapor a la presión $p^{(1)}$, sino

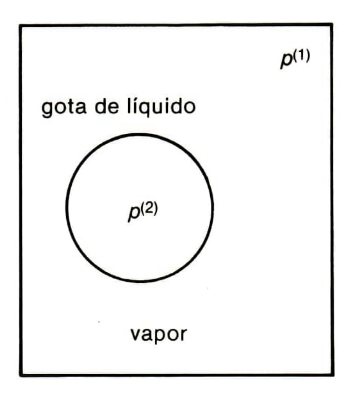


Figura 16.2

también a través de la gota (por ejemplo, al efectuar una compresión sobre ésta); entonces, el trabajo intercambiado con el medio ambiente incluirá al trabajo de superficie asociado con la gota y al trabajo volumétrico. Aunque la superficie de la gota se podría considerar una entidad distinta, por conveniencia la consideraremos como perteneciente a ésta. Entonces, el trabajo neto realizado por la gota sobre la fase vapor es

$$p^{(2)}dV^{(2)} - \sigma dA. \tag{16.53}$$

Además, el vapor realiza el trabajo $p^{(1)}dV^{(1)}$ sobre los alrededores que incluyen a la gota. El trabajo que el vapor realiza sobre la gota es, obviamente, el expresado por la ecuación anterior pero con signo opuesto. Así, el trabajo neto comunicado por todo el sistema a los alrededores es

$$\begin{aligned} dW_0^{rev} &= p^{(1)}dV^{(1)} - \{-p^{(2)}dV^{(2)} + \sigma dA\} \\ &= p^{(1)}dV^{(1)} + p^{(2)}dV^{(2)} - \sigma dA. \end{aligned} \tag{16.54}$$

Al igualar las ecuaciones (16.52) y (16.54), se obtiene

$$p^{(1)}dV^{(1)} + p^{(1)}dV^{(2)} = p^{(1)}dV^{(1)} + p^{(2)}dV^{(2)} - \sigma dA. \tag{16.55}$$

Como el sistema gota + vapor es cerrado, se tiene que

$$dV^{(1)} = -dV^{(2)}$$

Por último, a partir de la ecuación (16.55) obtenemos

$$0 = -p^{(1)}dV^{(2)} + p^{(1)}dV^{(2)} = -p^{(1)}dV^{(2)} + p^{(2)}dV^{(2)} - \sigma dA$$

por lo tanto

$$[p^{(2)} - p^{(1)}]dV^{(2)} = \sigma dA. \tag{16.56}$$

La relación entre A y $V^{(2)}$ es puramente geométrica. Si suponemos que la gota es esférica, entonces

$$dA = 8\pi r dr \qquad \text{y} \qquad dV^{(2)} = 4\pi r^2 dr$$

y, por lo tanto, la ecuación (16.56) se reduce a la expresión

$$[p^{(2)} - p^{(1)}] = \frac{2\sigma}{r} \tag{16.57}$$

que es la ecuación de Laplace, mediante la cual obtenemos la relación entre la presión dentro y fuera de una gota esférica de radio r.

Ahora retomemos nuestro objetivo principal: encontrar una relación que represente las características del equilibrio entre las fases líquida y vapor; es decir, construir una función termodinámica que imite el comportamiento de $\delta\varphi$ sobre una trayectoria determinada en el espacio de estados termodinámicos.

Al sustituir la ecuación (16.52) en la expresión para $\delta\varphi$, obtenemos

$$\delta\varphi = \delta U + p^{(1)}\delta V^{(1)} + p^{(1)}\delta V^{(2)} - T\delta S = 0. \tag{16.58}$$

La ecuación (16.58) es similar a la de un sistema osmótico, con la diferencia fundamental de que en la primera aparece en ambos términos de trabajo la presión de vapor $p^{(1)}$.

Una función de estado cuya diferencial imita el comportamiento de $\delta\varphi$ a lo largo de una trayectoria en el espacio de estados termodinámicos, es

$$J = U + p^{(1)}V^{(1)} + p^{(1)}V^{(2)} - TS. \tag{16.59}$$

Obsérvese que esta función, así definida, *no es una función de energía libre de Gibbs*, como se demostrará más adelante.

Consideremos una variación de J sobre una trayectoria en donde T y $p^{(1)}$ permanezcan constantes

$$[\delta J]_{T,p^{(1)}} = \delta U + p^{(1)}\delta V^{(1)} + p^{(1)}\delta V^{(2)} - T\delta S = 0.$$

Como $[\delta J]_{T,p^{(1)}}$ imita a $\delta\varphi$ sobre la trayectoria elegida, entonces J es un potencial termodinámico y la condición extrema $[\delta J]_{T,p^{(1)}} = 0$ es una característica del equilibrio.

Ahora introduzcamos las hipótesis de aditividad de la energía interna y de la entropía, de manera que

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} \qquad \text{y} \qquad S = S^{(1)} + S^{(2)}$$

donde la energía interna y la entropía de las superficies se incluyen en las cantidades respectivas $U^{(2)}$ y $S^{(2)}$ para la gota. Al sustituir estas expresiones en la ecuación (16.59), obtenemos

$$J = [U^{(1)} + p^{(1)}V^{(1)} - TS^{(1)}] + [U^{(2)} + p^{(1)}V^{(2)} - TS^{(2)}]$$

o bien

$$J = G^{(1)}_{\text{vapor}} + R^{(2)} \qquad (16.60)$$

$$R^{(2)} = U^{(2)} + p^{(1)}V^{(2)} - TS^{(2)}.$$

Nótese que *J no es la energía libre de Gibbs para la gota*, ya que $R^{(2)}$ es una función de la temperatura y de la presión de la gota. Por lo tanto, es evidente que *J no es la suma de dos funciones de Gibbs*.

Ahora demostraremos que $R^{(2)}$ se puede expresar en la forma

$$R^{(2)}(T,p^{(2)}) = [G^{(2)}(T,p^{(1)})]_g + \sigma A \qquad (16.61)$$

donde $R^{(2)}(T,p^{(2)})$ es la cantidad definida en la ecuación (16.60) y $[G^{(2)}(T,p^{(1)})]_g$ es la energía libre de Gibbs de una gota en un sustrato líquido, a la temperatura T y a la presión $p^{(1)}$.[1]

A partir de la definición de la función G, tenemos

$$[G^{(2)}(T,p^{(1)})]_g = [U^{(2)}(T,p^{(1)})]_g$$

$$+ p^{(1)}[V^{(2)}(T,p^{(1)})]_g - T[S^{(2)}(T,p^{(1)})]_g. \qquad (16.62)$$

Al restar las ecuaciones (16.60) y (16.62), obtenemos

$$R^{(2)}(T,p^{(2)}) - [G^{(2)}(T,p^{(1)})]_g = U^{(2)}(T,p^{(2)}) + p^{(1)}V^{(2)}(T,p^{(2)})$$

$$-T[S^{(2)}(T,p^{(2)})] - [U^{(2)}(T,p^{(1)})]_g - p^{(1)}[V^{(2)}(T,p^{(1)})]_g$$

$$+ T[S^{(2)}(T,p^{(1)})]_g = U^{(2)}(T,p^{(2)}) - [U^{(2)}(T,p^{(1)})]_g$$

$$- T\{[S^{(2)}(T,p^{(2)})] - [S^{(2)}(T,p^{(1)})]_g\} + p^{(1)}\{V^{(2)}(T,p^{(2)})$$

$$- [V^{(2)}(T,p^{(1)})]_g\}. \qquad (16.63)$$

Ahora, si suponemos que el líquido es incompresible (lo cual es razonable ya que la mayoría de los líquidos tienen una compresibilidad pequeña), entonces

$$V^{(2)}(T,p^{(2)}) = [V^{(2)}(T,p^{(1)})]_g$$

[1]Aquí se comprueba el error cometido al escribir la función J, "por analogía", como $J = G_{liq} + G_{vap} + \sigma A$.

y la ecuación (16.63) se transforma en

$$R^{(2)}(T,p^{(2)}) - [G^{(2)}(T,p^{(1)})]_g = U^{(2)}(T,p^{(2)}) - [U^{(2)}(T,p^{(1)})]_g$$

$$- T\{S^{(2)}(T,p^{(2)}) - [S^{(2)}(T,p^{(1)})]_g\} = \Delta U - T\Delta S = - \Delta W$$

esto es

$$R^{(2)}(T,p^{(2)}) - [G^{(2)}(T,p^{(1)})]_g = - \Delta W. \qquad (16.64)$$

La ecuación (16.64) corresponde al trabajo que se debe realizar sobre el sistema cuando la gota se extrae del sustrato líquido a la presión $p^{(1)}$, mediante un proceso reversible, y se pone en equilibrio con su vapor. Entonces, para probar la ecuación (16.61) es necesario identificar al miembro derecho de la ecuación (16.64) con el trabajo σA. A fin de lograr esta identificación emplearemos el aparato que se muestra en la figura 16.3, semejante a una jeringa cuya aguja es un capilar que disminuye hasta terminar en un punto muy fino, y en donde el sustrato líquido está a la presión $p^{(2)}$. Deseamos calcular el trabajo necesario para llevar el líquido de la presión $p^{(1)}$ a la presión $p^{(2)}$ y así formar una gota esférica de radio r en el extremo del capilar, para lo cual se requiere una compresión infinitesimal reversible posterior. Supongamos que el líquido es incompresible; entonces, podemos incrementar la presión $p^{(1)}$ a $p^{(2)}$ sin que se modifique el volumen del líquido. Una compresión reversible posterior es necesaria para formar la gota en el extremo del capilar.

Como la presión $p^{(2)}$ está dada por la ecuación de Laplace, ecuación (16.57), entonces al principio del proceso $p^{(2)}$ tendría que ser infinita,

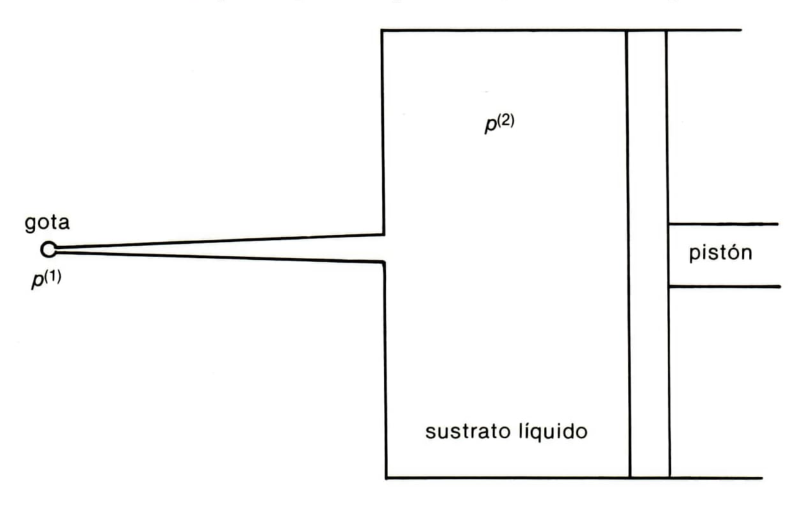


Figura 16.3

puesto que el radio de la gota sería cero. Se puede prescindir de este detalle matemático si suponemos que al inicio del proceso existe una gota de radio ϵ en el extremo del capilar.[2] Es más, en la práctica no necesitamos aplicar presiones infinitas para formar una gota de radio r con la ayuda de una jeringa.

En cuanto el pistón empieza a moverse, el trabajo neto realizado por el líquido es igual al trabajo necesario para aumentar el volumen de la gota en la cantidad $dV^{(2)}$, más el trabajo realizado sobre los alrededores que están a la presión $p^{(1)}$; esto es

$$d'W = p^{(2)}\,dV^{(2)} - p^{(1)}dV^{(2)} = [p^{(2)} - p^{(1)}]dV^{(2)}$$

y para todo el proceso, tenemos que

$$-\Delta W = \int_0^V [p^{(2)} - p^{(1)}]dV^{(2)} \tag{16.65}$$

Al sustituir la ecuación (16.57) en la ecuación (16.65) obtenemos

$$-\Delta W = \int_0^r \left(\frac{2\sigma}{r}\right)4\pi r^2\,dr = 8\pi\sigma\int_0^r r\,dr = \sigma(4\pi r^2)$$

y finalmente

$$-\Delta W = \sigma A$$

con lo cual queda demostrada la ecuación (16.61).

En lugar de definir J como en la ecuación (16.60), podemos expresarla en la forma siguiente

$$J = G^{(1)}_{\text{vapor}} + [G^{(2)}(T,p^{(1)})]_g + \sigma A. \tag{16.66}$$

Después de haber definido la función de estado J en una forma conveniente[3], investiguemos las características del equilibrio interno en el sistema gota + vapor. $G^{(1)}_{\text{vapor}}$ y $[G^{(2)}]_g$ son funciones de $T,p^{(1)},\eta^{(1)}$ y $T,p^{(2)},\eta^{(2)}$, respectivamente, donde $\eta^{(1)}$ y $\eta^{(2)}$ son los números de moles correspondientes. Debido a que $\eta = \eta^{(1)} + \eta^{(2)}$ y el sistema gota + vapor es cerrado, entonces $\delta\eta = 0$. En consecuencia

$$\delta\eta^{(1)} = -\,\delta\eta^{(2)}.$$

[2]Más aún, para valores pequeños de r no ocurre divergencia alguna, ya que la integral con la cual trabajaremos, ecuación (16.65), converge para cualquier valor de r.

[3]Nótese que la ecuación (16.66) es una expresión general para fluidos incompresibles.

Consideremos ahora la condición extremal que satisface la función J, esto es, $[\delta J]_{T,p}{}^{(1)} = 0$. Al sustituir las ecuaciones (16.60) en esta última expresión y mediante la condición anterior, obtenemos

$$[\delta J]_{T,p^{(1)}} = \left(\frac{\partial G_{vap}}{\partial \eta^{(1)}}\right)_{T,p^{(1)}} \delta\eta^{(1)} + \left(\frac{\partial R^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}} \delta\eta^{(2)}$$

o bien

$$\left(\frac{\partial G_{vap}}{\delta \eta^{(1)}}\right)_{T,p^{(1)}} \delta\eta^{(1)} - \left(\frac{\partial R^{(2)}}{\delta \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}} \delta\eta^{(1)} = 0. \qquad (16.67)$$

Recordemos que el potencial químico se expresa en términos de la función de la energía libre de Gibbs como

$$\mu^{(j)} = \left(\frac{\partial G}{\partial \eta^{(j)}}\right)_{j\neq i,T,p}$$

Con base en esta última relación y la ecuación (16.67), obtenemos

$$\left\{\mu^{(1)} - \left(\frac{\partial R^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}}\right\} \delta\eta^{(1)} = 0.$$

Por lo tanto, la característica del equilibrio interno es

$$\mu^{(1)} = \left(\frac{\partial R^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}} \qquad (16.68)$$

donde $\mu^{(1)}$ es el potencial químico del vapor. El miembro derecho de la ecuación (16.68) está completamente asociado con la gota. Es importante subrayar que este resultado no expresa una igualdad entre potenciales químicos, ya que

$$\left(\frac{\partial R^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}}$$

no es el potencial químico de la gota. Veamos los graves errores que se cometen cuando se identifica el miembro derecho de la ecuación (16.68) con el potencial químico de la gota.[4]

En una fase ordinaria con una componente, como lo es la gota, la función molar de Gibbs es igual al potencial químico, es decir

$$\mu = \frac{G}{\eta} = \left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right)_{T,p}$$

[4] Éste es el razonamiento habitual que se sigue en gran parte de la bibliografía.

Si por analogía con esta ecuación se considera que R se comporta como una energía libre ordinaria, entonces se define el potencial químico de la gota como

$$\mu^{(2)} = \left(\frac{R^{(2)}}{\eta^{(2)}}\right)$$

lo cual sería verdadero si, de acuerdo con la definición de μ

$$\frac{R^{(2)}}{\eta^{(2)}} \neq \left(\frac{\partial R^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}}$$

Esta relación se cumple para G, pero no para $R^{(2)}$, esto es

$$\frac{R^{(2)}}{\eta^{(2)}} = \left(\frac{\partial R^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}}$$

De las funciones G y $R^{(2)}$, sólo la primera es una función homogénea de primer orden en $\eta^{(2)}$. Asimismo, sólo el término $[G^{(2)}]_g$ tiene la propiedad de G, mientras que el término σA es proporcional a $[\eta^{(2)}]^{2/3}$.

Ahora bien, para calcular la derivada parcial que aparece en la ecuación (16.68) necesitamos de cierta información extratermodinámica[5] acerca de la función $R^{(2)}$. Supongamos que la tensión superficial es independiente del radio de la gota y no depende de la concentración de la sustancia. Al sustituir la ecuación (16.61) en la ecuación (16.68), obtenemos

$$\mu^{(1)} = \left(\frac{\partial[G^{(2)}(T,p^{(1)})]_g}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}} + \left(\frac{\partial[\sigma A]}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}}$$

por lo tanto

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}(T,p^{(1)}) + \sigma\left(\frac{\partial A}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}} \qquad (16.69)$$

En general, la presión del vapor en equilibrio con su líquido es $p^{(1)}$, pero cuando r tienda a infinito (o sea, para el sustrato líquido en equilibrio con su vapor) usaremos el símbolo $p_\infty^{(1)}$, a fin de obtener la siguiente igualdad de potenciales químicos

$$\mu^{(1)}(T,p_\infty^{(1)}) = \mu^{(2)}(T,p_\infty^{(2)}).$$

[5]Esto quiere decir que las aproximaciones que haremos aquí no se pueden obtener por razonamientos termodinámicos, sino que se consideran como simples datos empíricos constitutivos, relacionados con este sistema particular.

Consideremos ahora la expresión[6]

$$\mu^{(1)}(T,p^{(1)}) - \mu^{(1)}(T,p^{(1)}_{\infty}) = \int_{p^{(1)}_{\infty}}^{p^{(1)}} \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p^{(1)}}\right)_{T,\eta^{(1)}} dp^{(1)} = \int_{p^{(1)}_{\infty}}^{p^{(1)}} \bar{v}^{(1)} dp^{(1)}$$

donde se usó el resultado

$$\bar{v}^{(1)} = \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p^{(1)}}\right)_{T,p^{(1)}}$$

donde $\bar{v}^{(1)}$ es el volumen molar del vapor. Por un razonamiento similar, se tiene que

$$\mu^{(2)}(T,p^{(1)}) - \mu^{(2)}(T,p^{(1)}_{\infty}) = \int_{p^{(1)}_{\infty}}^{p^{(1)}} \bar{v}^{(2)} dp^{(1)}.$$

Al sustituir estas dos expresiones en la ecuación (16.69) tenemos que

$$\mu^{(1)}(T,p^{(1)}_{\infty}) + \int_{p^{(1)}_{\infty}}^{p^{(1)}} \bar{v}^{(1)}\, dp^{(1)} = \mu^{(2)}(T,p^{(1)}_{\infty}) + \int_{p^{(1)}_{\infty}}^{p^{(1)}} \bar{v}^{(2)}\, dp^{(1)} + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}}$$

y al aplicar la igualdad entre los potenciales químicos a p_{∞}, obtenemos

$$\int_{p^{(1)}_{\infty}}^{p^{(1)}} \bar{v}^{(1)}\, dp^{(1)} = \int_{p^{(1)}_{\infty}}^{p^{(1)}} \bar{v}^{(2)}\, dp^{(1)} + \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}} \qquad (16.70)$$

Nótese que esta última ecuación es *general para líquidos incompresibles*. Supongamos que el vapor se comporta como un gas ideal,[7] esto es, se comporta de acuerdo con la ecuación de estado

$$p^{(1)}\bar{v}^{(1)} = \mathscr{R}T.$$

Para la fase líquida considerada incompresible, tenemos

$$\bar{v}^{(2)} = \frac{V^{(2)}}{\eta^{(2)}}$$

[6]Aquí hemos empleado el teorema fundamental del cálculo integral, por lo que esta expresión es meramente formal.

[7]Ésta es una buena aproximación para muchas sustancias comunes en un intervalo grande de densidades.

donde $\bar{v}^{(2)}$ es una constante y representa el volumen molar del líquido. Al sustituir estos dos resultados en la ecuación (16.70), obtenemos

$$\int_{p_\infty^{(1)}}^{p^{(1)}} \frac{\mathscr{R}T}{p^{(1)}}\,dp^{(1)} = \bar{v}^{(2)} \int_{p_\infty^{(1)}}^{p^{(1)}} dp^{(1)} + \sigma\left(\frac{\partial A}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}}$$

Llevando a cabo las integrales entre los límites prescritos obtenemos

$$\mathscr{R}T \ln\left[\frac{p^{(1)}}{p_\infty^{(1)}}\right] = \bar{v}^{(2)}(p^{(1)} - p_\infty^{(1)}) + \sigma\left(\frac{\partial A}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}} \qquad (16.71)$$

Ahora bien, para una gota esférica tenemos que

$$V^{(2)} = \eta^{(2)} v^{(2)} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

por lo tanto

$$r = \left[\frac{3\eta^{(2)} v^{(2)}}{4\pi}\right]^{1/3}$$

Cuando se sustituye este valor de r en la expresión del área de la gota, obtenemos

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi \left[\frac{3\eta^{(2)} v^{(2)}}{4\pi}\right]^{2/3}$$

De aquí se sigue que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \eta^{(2)}}\right)_{T,p^{(1)}} = \frac{2V^{(2)}}{r}$$

Al sustituir este resultado en la ecuación (16.71), obtenemos

$$\mathscr{R}T \ln\left(\frac{p^{(1)}}{p_\infty^{(1)}}\right) = \bar{v}^{(2)}\,[p^{(1)} - p_\infty^{(1)}] + \frac{2\sigma\bar{v}^{(2)}}{r} \qquad (16.72a)$$

Por lo general, el término $\bar{v}^{(2)}\,(p^{(1)} - p_\infty^{(1)})$ es muy pequeño, de tal manera que puede eliminarse con lo que

$$\mathscr{R}T \ln\left(\frac{p^{(1)}}{p_\infty^{(1)}}\right) = \frac{2\sigma V^{(2)}}{r} \qquad (16.72b)$$

En esta ecuación se muestra la relación que existe entre la presión de vapor, $p^{(1)}$, y el tamaño de la gota. Ahora bien es conveniente aclarar que para deducir la ecuación (16.72a) se emplea un potencial termodi-

námico que no es la energía libre de Gibbs. Además, esta ecuación es válida solamente para fluidos incompresibles y vapores ideales.

Las ecuaciones (16.72*a*,*b*) se conocen en la bibliografía como las ecuaciones de Kelvin para la presión de vapor de una gota de líquido en equilibrio con su vapor.

PROBLEMAS

16.1. Demostrar la regla de Amagat-Leduc: El volumen de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de los volúmenes parciales de los gases que la constituyen, cuando estos volúmenes están determinados por la presión y la temperatura de la mezcla.

16.2. Con base en los argumentos del problema 7.13 (PTC) mostrar que el cambio de entropía que se produce al mezclar r gases diferentes reversiblemente es

$$\Delta S = -\mathscr{R}\sum_{k=1}^{r} x_k \ln x_k$$

donde x_k es la fracción mol del $k$ésimo componente.

16.3. Mostrar que una mezcla de r gases ideales

$$G = \mathscr{R}T\sum_{k=1}^{n} \eta_k g_k$$

donde

$$g_k = \phi_k + \ln p + \ln x_k$$

y

$$\phi_k(T) = \frac{h_0}{\mathscr{R}T} - \frac{1}{\mathscr{R}}\int_0 \frac{\int_0^T c_p^*(T^1)\, dT^1}{T^2} dT - \frac{S_{0_k}}{\mathscr{R}}$$

16.4. Utilizar el hecho de que para un gas ideal en una mezcla

$$\mu_k = \phi_k(T) + \mathscr{R}T \ln p_k$$

donde p_k es la presión parcial que ejerce y la suposición de que la solución es ideal, para mostrar la ley de Raoult: El cociente entre la presión parcial del vapor p_i de la $i$ésima componente de una solución y la presión de vapor de la componente pura, es igual a la fracción mol de dicha componente

$$\frac{p_i}{p_i^0(T)} = x_i$$

16.5. Utilizar la teoría de las soluciones ideales para discutir las llamadas propiedades coligativas, por ejemplo, la elevación del punto de ebulli-

ción y la depresión del punto de congelación (sugerencia: consultar cualquier texto de fisicoquímica).

16.6. Deducir las ecuaciones (16.28) y (16.29)

16.7. Usar la ecuación (16.30) y el valor explícito de ϕ_k para obtener la ecuación de Nernst

$$\ln K = \frac{\Delta H_0}{\mathscr{R}T} + \frac{1}{\mathscr{R}} \int \frac{\int \Delta C_p dT^{(1)}}{T^2} dT + \frac{\Delta S_0}{\mathscr{R}}$$

donde

$$\Delta C_p = \sum_{i=p \text{ y } r} \nu_i C_{p_i} \qquad \text{,etc.}$$

$\sum_{i=p,r}$ sumatoria sobre productos y reactivos.

16.8. A temperaturas muy altas un gas monatómico X puede ionizarse de manera que

$$X \rightleftarrows X^- + e$$

Si la ionización comienza con sólo η_0 moles de X, mostrar que

$$\ln K = \ln \frac{\xi_e^2}{1 - \xi_e^2} p$$

suponiendo el gas ideal. Con base en que X,X^+ y e son gases monatómicos y que $\Delta H_0 = N_F E$, donde E es el potencial de ionización y N_F la constante de Faraday, usar la ecuación de Nernst para mostrar

$$\ln \frac{\xi_e^2}{1 - \xi_e^2} p = -\frac{N_F E}{\mathscr{R}T} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{\text{A}S_0}{\mathscr{R}}$$

que es la ecuación de Saha, muy usada en la determinación de la temperatura de atmósferas estelares (véase texto de astrofísica).

16.9. Comenzando con η_0 moles de H_2O, calcular el calor de disociación del vapor de agua de acuerdo con la reacción

$$H_2O \rightleftarrows 1/2\, O_2 + H_2$$

a 1500° K; considerar que $\xi_e = 1.97 \times 10^{-4}$ y suponer que los reactivos y productos se comportan como gases ideales. [Resp.: $\Delta H_0 \cong 250$ kJ/mol ($p = 1$ atm)].

16.10. Mostrar que

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial p} = -\frac{\Delta V}{\mathscr{R}T}$$

y discutir físicamente el resultado.

16.11. Repetir el problema 16.9 para la reacción $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ a 323° K y 0.241 atm de presión, con base en $\xi_e = 0.818$ atm.

16.12. Mostrar que para la reacción

$$H \rightleftarrows H^- + e$$

y si los gases son monatómicos

$$\frac{C_{H^-}}{C_H} = \text{const.} \times C_e T^{-3/2} e^{-\epsilon_0/kT}$$

donde $\epsilon_0 = \epsilon_H + \epsilon_e - \epsilon_{H^-} = 0.72$ev y $\epsilon_0/k = 8350°$ K

16.13. Obtener la ecuación de Laplace para una pompa de jabón, es decir, una interfase líquida, separando dos gases.

16.14. ¿Cambia sustancialmente la ecuación (16.60) para el caso de una pompa de jabón?

16.15. Buscar en la bibliografía una deducción de la ecuación (16.72) y compararla críticamente con la usada en este libro.

16.16. Repetir lo mismo con la ley de Henry.

Referencias bibliográficas

Gibbs, J. W., "The Collected Works of J. W. Gibbs" en *Thermodynamics*, vol. I, Yale University Press, New Haven, Conn., 1948.

Hill, T. L., *Thermodynamics for Chemists an Biologists*, Addison Wesley Co. Reading, Mass., 1968.

Kirkwood, J. G. y Oppenheim, I., *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill Publ. Co., Nueva York, 1961.

Klotz, I., *Chemical Thermodynamics*, W. A. Benjamin Inc., Nueva York, 1970.

Prigogine, I. y Defay, R., *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green, Nueva York, 1954.

Rock, P. A., *Chemical Thermodynamics*, The Mac Millan Co., Nueva York, 1969.

17

Tercera ley de la termodinámica o principio de Nernst

Desde que introdujimos las funciones termodinámicas que preceden a la temperatura, afirmamos que desde el punto de vista operacional sólo es posible medir su diferencia; es decir, los valores absolutos de la energía interna U o de la entropía S [confróntense las ecuaciones (5.1) y (7.21), respectivamente] siempre quedarán indeterminados hasta una constante aditiva cuyo valor depende del estado de referencia adoptado. Por lo general, esta característica es válida en la aplicación de la termodinámica a problemas prácticos, sin embargo no es aplicable en otras situaciones de no menor interés, sobre todo en el estudio de las propiedades de la materia, por ejemplo, en el cálculo de la constante de la presión de un vapor en equilibrio con el sólido, para lo cual es necesario conocer el valor absoluto de las entropías de cada fase en el cero absoluto (véase el problema 14.9 PTC).

En un contexto más general, el problema anterior también se presenta en la determinación de los potenciales termodinámicos para un sistema cualquiera cuyos estados están caracterizados por la temperatura T y un parámetro α, que puede ser $p, V, \mathcal{H}, \mathcal{M}$, etc. de acuerdo con el sistema. En efecto, consideremos un fluido descrito por la función de Helmholtz $F(T,V)$ y un proceso isotérmico entre dos estados, de manera que

$$\Delta F \equiv F(T, V_2) - F(T, V_1) \tag{17.1}$$

Con el mismo significado para Δ, tenemos que

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

y mediante la relación $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S$, es evidente que

$$\frac{\Delta F}{T} = -\int \frac{\Delta U}{\theta^2} d\theta + \text{const.} \tag{17.2}$$

esto es, la diferencia de valores para ΔF, aun conocida ΔU, queda indeterminada hasta una función arbitraria del volumen. Al aplicar el mismo procedimiento para G, con $p =$ const., obtenemos

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{\theta^2} d\theta + \text{cte.} \tag{17.3}$$

Los resultados anteriores muestran que aun cuando, por suposición, ΔU y ΔH son medibles como funciones de T, las correspondientes diferencias de las funciones de Helmholtz y Gibbs entre los mismos estados no están unívocamente determinadas. Este problema suscitó mucho interés entre los termodinámicos más distinguidos del siglo pasado, quienes sugirieron varias hipótesis para establecer con mayor claridad las relaciones entre ΔG y ΔH y entre ΔF y ΔU.[1] En particular, Nernst y sus colaboradores, sobre todo Richards observaron que para una gran cantidad de reacciones químicas, especialmente las que ocurren en fase líquida, el término $T\Delta S$ es mucho menor que ΔH y tiende a disminuir a medida que la temperatura disminuye. Esto implica que en la práctica

$$\lim_{T \to 0} \Delta G \cong \Delta H \qquad \text{o} \qquad \lim_{T \to 0} \Delta F \cong \Delta U$$

razón por la cual durante mucho tiempo la espontaneidad de una reacción química se asociaba con el signo de ΔH.

Inspirado en estas ideas Nernst propusó el método siguiente para determinar las funciones que aparecen en las ecuaciones (17.2) y (17.3), que son constantes para valores fijos de α.

De la ecuación de Gibbs-Helmholtz

$$\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p . \tag{17.4}$$

Si suponemos que ΔS es finito cuando $T \to 0°K$, entonces

$$\lim_{T \to 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \frac{0}{0}$$

pues experimentalmente $\Delta G \to \Delta H$. Si aplicamos ahora la regla de L'Hospital para resolver la indeterminación, obtenemos, con la ayuda de la ecuación (17.4)

[1]Una reseña de esta evolución se encuentra en la obra *The New Heat Theorem* por W. Nernst, Dover Publications Inc., Nueva York, 1969.

$$\lim_{T \to 0} \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p = 0 \qquad (17.5a)$$

esto es, la pendiente de ΔH es horizontal en el cero absoluto y

$$\lim_{T \to 0} \Delta C_p = 0. \qquad (17.5b)$$

Las ecuaciones (17.3) y (17.5) implican que, como se muestra en la figura 17.1, ΔH tiende a cero con una pendiente horizontal, en tanto que ΔG lo puede hacer de una manera arbitraria. Nótese también que para un punto P sobre ΔG

$$\tan\theta \equiv \frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

donde $\tan\theta$ es, obviamente, la pendiente de ΔG en P.

Nernst sugirió que no sólo la ecuación (17.5b) debe ser válida cuando T tiende a cero absoluto, sino que también debe cumplirse que

$$\lim_{T \to 0} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = - \lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \qquad (17.6)$$

lo cual especifica que la diferencia de entropías debe tender a cero para cualquier valor del parámetro α, p en el caso de G, y, por lo tanto, ΔG y

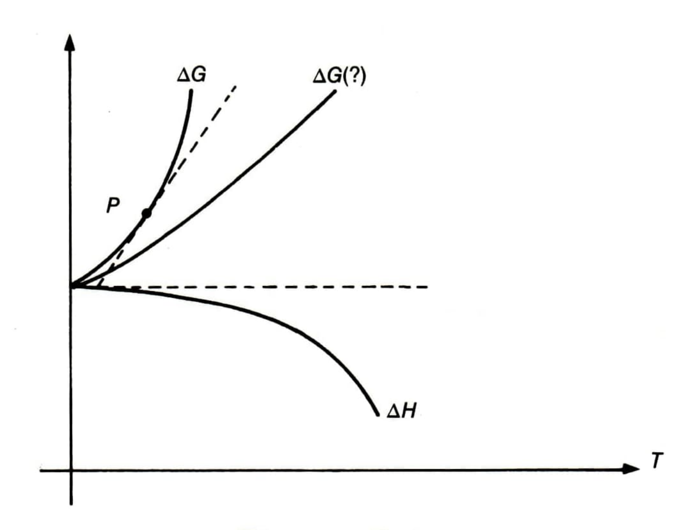


Figura 17.1

ΔH tienen una pendiente horizontal común en $T = 0$ (véase la figura 17.2). La ecuación (17.6) es el contenido físico de la tercera ley de la termodinámica, conocida como **principio de Nernst**. Geométricamente, el significado de este postulado consiste en que ΔG está determinada de manera unívoca, pues, con base en la ecuación (17.6), sabemos hacia dónde extender la curva para cada punto sobre ΔG; es decir, la constante en la ecuación (17.3) queda unívocamente determinada.

En principio Nernst aplicó su hipótesis sólo para la materia condensada (sólidos), pues estaba consciente de que no era válida para los gases. En efecto, para un gas monatómico ideal

$$S(T,p) = \nu\mathscr{R}\left(\frac{5}{2}\ln T - \ln p\right) + S_0$$

y, por consiguiente, S diverge logarítmicamente cuando $T \rightarrow 0$.

Con el advenimiento de la mecánica cuántica en las primeras décadas de este siglo, el propio Nernst sugirió que la ecuación (17.6) también era válida para líquidos y gases con el requisito de que éstos se comportaran de manera diferente a los gases ordinarios a bajas temperaturas. A este fenómeno lo llamó **degeneración de los gases** y fue comprobado años más tarde por Bose y Einstein para gases que consisten en particulas con espin igual a un múltiplo entero de la constante de Planck h (bosones), y por Fermi y Dirac para gases que consisten en partículas con espin igual a un múltiplo semi entero de h (fermiones), como el gas formado por electrones. Para un gas de bosones de masa m ideal puede mostrarse que a bajas temperaturas

$$S = \frac{5}{2} Nkv \frac{(2\pi m\ T)^{3/2}}{h^3} \ \xi\left(\frac{5}{2}\right) \tag{17.7}$$

donde $v = \dfrac{V}{N}$ y $\xi\left(\dfrac{5}{2}\right)$ es una constante numérica. Esta ecuación

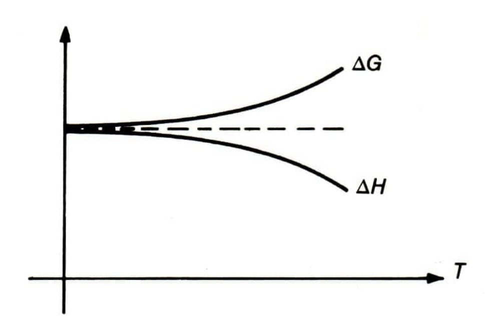


Figura 17.2

muestra que tanto C_V como S tienden a cero de manera semejante a $T^{3/2}$ cuando T tiende a cero.

Para un gas de fermiones ideal

$$S = Nk\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\epsilon_F} \tag{17.8}$$

donde ϵ_F es la energía de Fermi y sólo depende de la densidad

$$\epsilon_F = \left(\frac{6\pi^2 N}{gV}\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m} \tag{17.9}$$

donde $g = 2S + 1$, S es el espin ($S = ½$ para electrones) y $\hbar = h/2\pi$. En este caso S y C_V tienden a cero linealmente con T.

También es importante señalar que el famoso trabajo de Einstein sobre los calores específicos publicado en 1906, el cual, como señalamos en el capítulo 12, consiste esencialmente en aplicar la ecuación (12.50) a los osciladores materiales, es decir suponer que la energía promedio de un oscilador armónico en la materia está dada por la ecuación (12.45), condujo a la primera explicación teórica del principio de Nernst, cuyo argumento expondremos a continuación.

Imaginemos un cristal monatómico (Ag, Na, etc.) como una superposición de un número grande de celdas cúbicas elementales hasta formar un mol de cristal. En las vértices de estos pequeños cubos están ubicados los iones del metal, en tanto que los electrones pueden "moverse libremente" en la red cristalina así formada (esto es, el "gas de electrones"). Estos iones no están en reposo y a una temperatura T pueden concebirse como osciladores armónicos que vibran a lo largo de tres ejes mutuamente perpendiculares entre sí alrededor de su posición de equilibrio. Supongamos que la frecuencia de estas oscilaciones es la misma, tanto en cada dirección como para todos los osciladores (3 No de ellos para 1 mol del cristal). Este modelo super simplificado del sólido se conoce como **modelo de Einstein**. En la realidad el cálculo de las 3 N_0 frecuencias de oscilación de un sólido es un problema complejo de la dinámica de redes cristalinas. La "energía" de cada grado de libertad, es decir, de cada oscilador, es

$$\epsilon_i = \frac{1}{2}m\dot{x}_i^2 + \frac{1}{2}wx_i^2 \qquad\qquad x_i = x, y, z$$

Como se afirma en los cursos elementales de física, la teoría cinética clásica de la materia establece que para un grado de libertad que contribuya en forma cuadrática a la energía del sistema, su contribución a la energía interna del mismo es de $\frac{1}{2}kT$, donde k es la constante de Boltz-

man. Éste es el **principio de equipartición de la energía**. Puesto que hay 3 N_0 osciladores su energía interna es

$$U = 3\ N_0\ kT = 3\mathscr{R}T$$

pues cada oscilador contribuye con kT. Por lo tanto

$$C_V^* = 3\,\mathscr{R}$$

que es la famosa ecuación de Dulong y Petit (véase el capítulo 5).

Mucho antes de 1900 Nernst, a través de sus trabajos experimentales con Pb, Ag, Cu, Al y C (diamante) (véase la figura 17.3) ya sabía que este resultado no era válido a bajas temperaturas. La explicación propuesta por Einstein consiste en que para determinar la energía interna del cristal debemos usar la ecuación (12.45) en lugar del resultado clásico para la energía promedio de cada oscilador. Entonces, dicha energía está dada por

$$U = \frac{3\ N_0\ h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{17.10}$$

de manera que

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3\mathscr{R}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \tag{17.11}$$

Sólo cuando $h\nu/kT < 1$, es decir, para bajas frecuencias y altas temperaturas, este resultado se reduce al desarrollar en series las exponenciales al resultado clásico, es decir

$$C_V = 3\mathscr{R}(1 + \mathscr{O}(x^2)\ldots)$$

donde $x = h\nu/kT$. Sin embargo, a temperaturas y frecuencias bajas donde no es válida la mecánica clásica

$$C_V = 3\mathscr{R}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\ h\nu/kT} \tag{17.12}$$

lo cual implica que[2]

$$\lim_{T \to 0} C_V = 0.$$

[2]Se puede calcular S y mostrar que también tiende a cero cuando T tiende a cero. Este cálculo está fuera de los alcances de esta discusión, pero puede consultarse en cualquier texto de mecánica estadística.

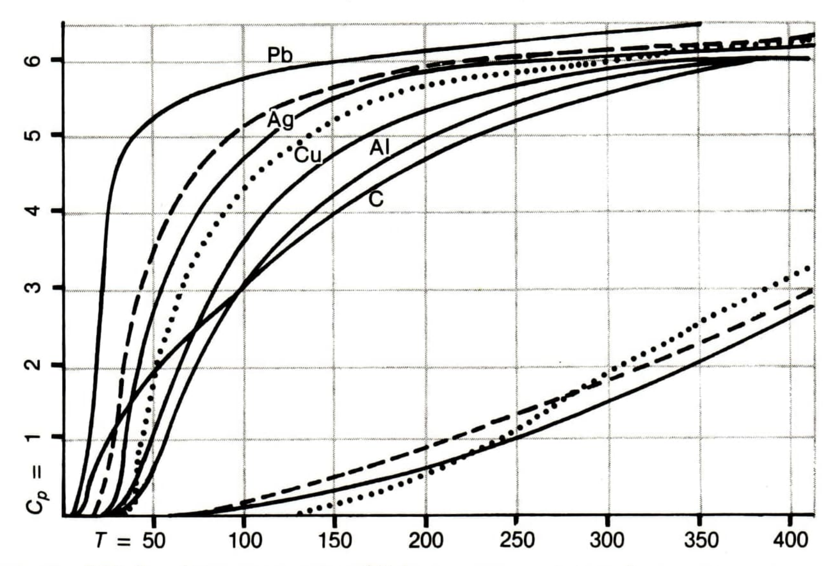


Figura 17.3. Las curvas sólidas representan los calores específicos medidos por Nernst para los elementos indicados. Las curvas punteadas se obtuvieron a partir de la ecuación de Einstein para ciertas frecuencias de oscilación. (Tomada de W. Nernst, *The New Heat Theorem*, Dover Publ. Inc., N.Y., 1969).

Los resultados de Einstein están representados por las curvas punteadas de la figura 17.3.

La predicción es sólo cualitativamente correcta pues, como mencionamos en el capítulo 5, a bajas temperaturas $C_V \sim T^3$. Este resultado fue obtenido en 1913 independientemente por Debye y por Born y Von Karman. El que tanto para la radiación electromagnética (modos en una cavidad) como para un sólido (modos en un medio elástico finito) $C_V \sim T^3$ a bajas temperaturas, *no* es una coincidencia. En ambos casos el resultado se obtiene después de "cuantizar" los modos normales de vibración que conduce al concepto de cuasi-partículas, los fotones en la radiación y los fonones en las vibraciones de la red cristalina. Cuando estas cuasi-partículas no interaccionan entre sí, esto es, forman un gas ideal, su calor específico varía como T^3.

Finalmente, la ecuación (17.6) tiene otra interpretación útil: A cero grados Kelvin todo proceso isotérmico ocurre sin variación en la entropía del sistema, lo cual implica que esta función no puede depender de ninguna otra variable α (p, $\mathcal{H}$, $\mathcal{M}$...), es decir, S es una constante. Por lo tanto

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_T = 0 \qquad (17.13)$$

para cualquier α; es decir, la isoterma del sistema en el cero absoluto coincide con una de sus adiabáticas.

CONSECUENCIAS DEL POSTULADO DE NERNST

A partir de la ecuación (17.6) es posible conocer el comportamiento de cualquier sustancia en estado condensado, en la vecindad del cero absoluto. Para ello consideremos un proceso en el cual $p_1 = p$ y $p_2 = p + dp$. Entonces, $S(p_2, T) = S(p_1, T) + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$

$$S_2 - S_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp.$$

El postulado de Nernst adquiere la forma descrita por la ecuación (17.13), que mediante la cuarta relación de Maxwell, ecuación (M.4), se transforma en

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0. \qquad (17.14)$$

En esta ecuación el coeficiente de expansión volumétrica β tiende a cero cuando $T \to 0°$K, de manera que si la presión permanece constante, el volumen automáticamente permanece constante y en el límite cuando $T \to 0°$ K

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \qquad (17.15)$$

Esta relación entre la pareja de variables conjugadas pV se puede generalizar para un sistema en el cual se describan sus estados de equilibrio en función de las variables $(Y_1, Y_2, \dots Y_n, T)$, donde $(X_1, X_2 \dots, X_n)$ son las fuerzas generalizadas conjugadas. Entonces el postulado de Nernst se escribe como

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{X_{j \neq i}, T} = 0$$

y mediante las relaciones de Maxwell, por ejemplo, las ecuaciones (9.10)

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_{X_i} = 0 \qquad (17.16)$$

que implica, con base en un argumento análogo al empleado para obtener la ecuación (17.15)

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{Y_i} = 0 \qquad (17.17)$$

es decir, los gradientes en la temperatura de todos los parámetros X_i, Y_i que describen al sistema, se anulan en la vecindad del cero absoluto. También por una extensión de la ecuación (17.15), se obtiene

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_{j \neq i}} = 0.$$

Ahora analicemos las propiedades del calor específico en la vecindad del cero absoluto. En general, de acuerdo con la ecuación (17.15), el comportamiento de las variables p y V como funciones de la temperatura es idéntico en el cero absoluto, por lo tanto

$$\lim_{T \to 0} C_p = \lim_{T \to 0} C_V = C$$

de manera que basta con examinar el calor específico, por ejemplo, a presión constante. Para ello, consideremos la expresión

$$S(T,p) = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} + S(0,p) \qquad (17.18)$$

donde S $(0,p)$ es el valor de la entropía en el cero absoluto. Si suponemos que este valor es finito

$$\lim_{T \to 0} \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \qquad (17.19)$$

tiene que existir y ser finito. Por otra parte, si ΔS es finito, $\lim_{T \to 0} \Delta C_p = 0$, C_p sólo puede depender de T o ser constante en el cero absoluto. Sin embargo, esta última posibilidad implica que la integral de la ecuación (17.19) es divergente (logarítmicamente), lo cual contradice que S sea finita. La única otra posibilidad es que C_p tienda a cero cuando T tiende al cero absoluto. Es necesario subrayar que este resultado *no es* consecuencia de la tercera ley, sino de suponer que S es finita en el cero absoluto. Entonces

$$\lim_{T \to 0} C_p = \lim_{T \to 0} C_V = C = 0 \qquad (17.20)$$

Sin embargo, para determinar $S(0,p)$, que de acuerdo con la segunda ley puede ser una función arbitraria de p, se requiere la formulación

precisa del postulado de Nernst. En efecto, con base en la ecuación (17.13), obtenemos

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0 = \lim_{T \to 0} \frac{\partial S}{\partial p} = \lim_{T \to 0} \frac{dS\,(0,p)}{dp}$$

es decir, $S\,(0,p)$ = const. independiente de p. Si denotamos a esta constante como S_0, entonces

$$S\,(p,T) = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} + S_0 \tag{17.21a}$$

$$S\,(V,T) = \int_0^T C_V \frac{dT}{T} + S_0 \tag{17.21b}$$

donde S_0 es el valor absoluto de la entropía en el cero absoluto, independientemente de cómo se haya obtenido éste. Gráficamente, el resultado anterior implica que la forma en que S tiende a cero con T está representada por la figura 17.6 y no por las figuras 17.4 y 17.5.

En las secciones anteriores analizamos que el postulado de Nernst expresado por la ecuación (17.6) permite evaluar las constantes indeterminadas que aparecen en la entropía y en las funciones de Gibbs y Helmholtz. En otras palabras, este postulado establece que todo sistema que está en equilibrio termodinámico en el cero absoluto, tiene una

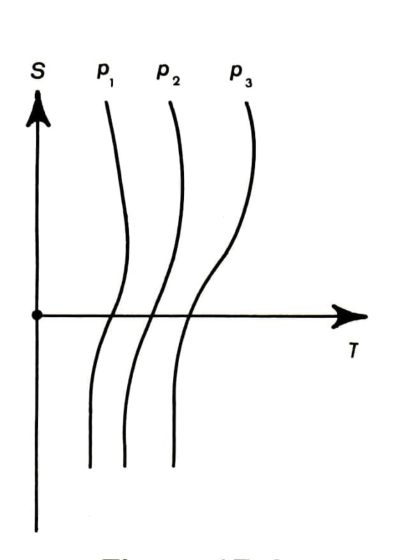


Figura 17.4

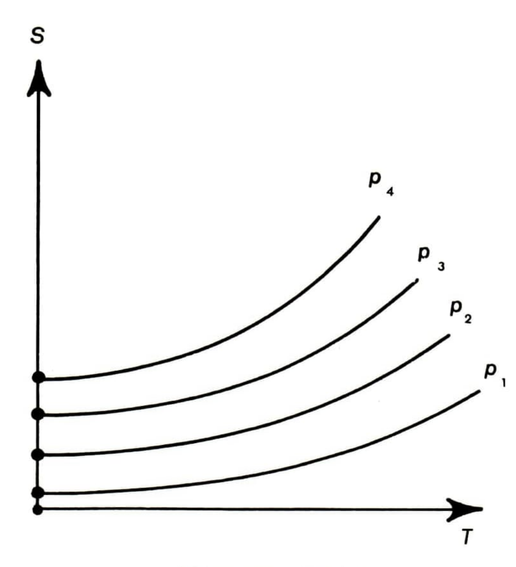


Figura 17.5

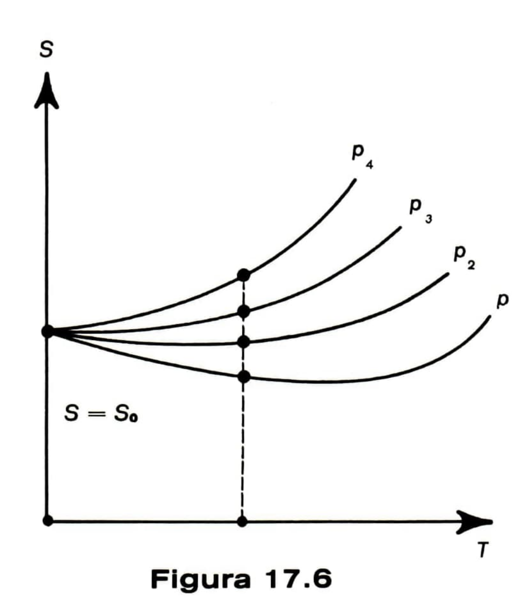


Figura 17.6

entropía S_0 finita, independiente de las variables que lo describen, pero cuyo valor numérico depende del sistema en cuestión.

A fin de que este valor constante de la entropía tuviera carácter universal, en 1911 Planck enunció un postulado más severo que el de Nernst: "La entropía de todos los sistemas termodinámicos en el cero absoluto es igual a cero", es decir

$$\lim_{T \to 0} S(T, \alpha) \to 0 \qquad (17.22)$$

para todo sistema y toda α, donde α es cualquier variable termodinámica independiente.

Existen varias razones para sospechar que la validez de la ecuación (17.22) está restringida a una sustancia pura en estado de equilibrio. En efecto, por una parte existen sistemas termodinámicos como el CO_2, el glicerol, el vidrio, etc., que pueden alcanzar el cero absoluto en estados de equilibrio metaestable para los cuales la entropía no es cero, sino una constante independiente del proceso; de manera que cuando el estado metaestable tiende al estado de equilibrio, ΔS tiende a cero a $T = 0°K$, sin violar el postulado de Nernst. Por otro lado, la mayoría de los elementos químicos consisten de mezclas isotópicas y la entropía de una mezcla de sustancias distinguibles es mayor que la suma de las entropías para cada una de las componentes individuales. Esto implica que al adscribir un valor cero a la entropía de un elemento químico a $T = 0°K$, se tendrían que asignar entropías negativas a alguno de los isó-

topos puros. Por estas y otras razones de naturaleza molecular, preferimos enunciar la tercera ley a la Nernst.

En 1937, G. F. Simon enunció lo que ahora es la forma definitiva de la tercera ley de la termodinámica y que incluye a sistemas que no están en equilibrio termodinámico, sino en equilibrio aparente. Los enunciados del principio de Nernst son:

ENUNCIADO 1. (Nernst-Simon) El límite del cambio de la entropía para un sistema termodinámico en cualquier proceso reversible e isotérmico entre estados de equilibrio, tiende a cero cuando $T \rightarrow 0°K$.

La finalidad de Simon de incluir estados de equilibrio metaestables en este enunciado es irrelevante, desde el punto de vista de la termodinámica, ya que dichos estados son indistinguibles de los estados de equilibrios verdaderos.

Como conclusión de la discusión anterior, es obvio que el principio de Nernst sólo es una forma propuesta ad hoc para calcular las constantes indeterminadas de las ecuaciones (17.2) y (17.3); su validez sólo puede corroborarse en mediciones de calores específicos a muy bajas temperaturas o en modelos microscópicos de la materia ajenos a la termodinámica clásica. Esto lo demuestran el modelo de Einstein para un cristal monatómico y las ecuaciones (17.7) y (17.8). Así pues, el principio de Nernst en su formulación actual dista mucho de tener la validez general de las otras dos leyes de la termodinámica, que afirman la inexistencia de procesos termodinámicos para sistemas cerrados, es decir, los perpetum mobile de primera y segunda clases. Por lo anterior a principios del siglo muchos termodinámicos intentaron formular este principio de manera semejante a las otras dos leyes, lo cual produjo una formulación que ahora se conoce como la **inalcanzabilidad del cero absoluto** (ICA).

ENUNCIADO 2. Todo proceso mediante el cual pueda alcanzarse el cero absoluto en un número finito de operaciones es imposible.

La equivalencia entre los dos enunciados del principio de Nernst, esto es, la versión Nernst-Simon (NS) e ICA, justificaría considerar al segundo con una jerarquía igual a la de las otras leyes. Antes de intentar demostrar esta afirmación haremos algunos comentarios pertinentes.

En primer lugar, desde el punto de vista experimental el enunciado 2 es poco útil pues el concepto del cero absoluto es producto de una escala termométrica que, a pesar de sólo depender en principio de la naturaleza de ciclos reversibles, requiere de un determinado estándar para asignar valores numéricos a la temperatura. Además, es posible que medir temperaturas con un grado de precisión óptimo sólo nos lleve cerca del cero pero no hasta el valor de cero. Hasta el presente la tempe-

ratura más baja que se ha logrado mantener por un lapso largo (unas horas) es de 1.9 milikelvin, lo cual es una hazaña de la tecnología de bajas temperaturas. Por otra parte, la demostración que vamos a discutir requiere de información extratermodinámica.

Ahora demostremos el siguiente

TEOREMA. Los enunciados de NS y de la ICA son equivalentes.

DEMOSTRACIÓN. Sean A y B dos estados de equilibrio cualesquiera de un sistema, caracterizados por T y un parámetro cualquiera α que se escoge de acuerdo con la naturaleza del sistema y $\mathscr{C}$ un proceso adiabático reversible entre A y B (véase la figura 17.7)

Como $S(A) = S(B)$, a partir de la ecuación (17.21) obtenemos

$$S_A(0) + \int_0^{T_1} \frac{C_A}{T} dT = S_B(0) + \int_0^{T_2} \frac{C_B}{T} dT$$

Con base en la reducción al absurdo, supongamos que ICA *no* se cumple, es decir, que el cero absoluto es alcanzable. Nótese que esto implica que el proceso *ABCD* señalado en la figura 17.7 es factible y, por lo tanto, las curvas α_1, α_2 no se intersecan en $S = 0$. En estas condiciones podemos considerar $T_2 = 0$, entonces

$$S_B(0) - S_A(0) = \int_0^{T_1} \frac{C_A}{T} dT$$

y como $C_A > 0$ y $T_1 > 0$, $S_B(0) - S_A(0) > 0$. Si ahora partimos del proceso inverso, $B \rightarrow A$, al repetir el argumento con $T_1 = 0$, concluimos que

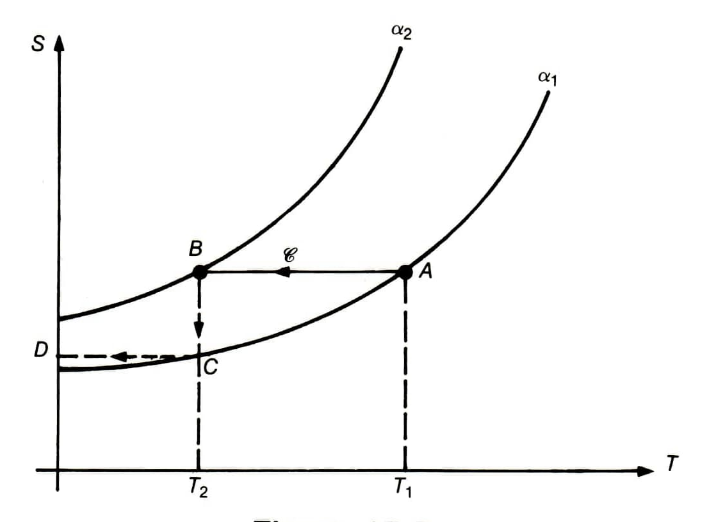


Figura 17.7

$S_A(0) - S_B(0) > 0$. Pero esto es contradictorio con el resultado anterior y, por lo tanto, no podemos suponer que ICA es falso. Entonces ICA debe cumplirse y simultáneamente

$$S_A(0) - S_B(0) \leq 0$$
$$S_B(0) - S_A(0) \leq 0$$

lo cual implica que $S_B(0) = S_A(0)$ que es el postulado de Nernst. Gráficamente, las curvas α_1 y α_2 se intersecan en un solo punto sobre el eje S. Así pues, ICA $\Rightarrow$ NS. De manera recíproca, si NS es válido, con base en la condición que establece la existencia del proceso $\mathscr{C}$, obtenemos

$$\int_0^{T_1} \frac{C_A}{T} dT = \int_0^{T_2} \frac{C_B}{T} dT$$

que implica $T_1 \neq 0$, $T_2 \neq 0$. En efecto si T_1 o T_2 es cero $\int_0^{T} \frac{C}{T} dT$ tendría que ser cero, lo cual es imposible pues $C > 0$. Así pues, NS $\Rightarrow$ ICA. Por lo tanto

$$\text{NS} \Leftrightarrow \text{ICA}.$$

Es importante subrayar que esta demostración es poco satisfactoria porque parte de la posibilidad de construir un proceso reversible, el proceso $\mathscr{C}$, cuya definición requiere a priori del conocimiento de la entropía del sistema para dos estados $S(T_2, \alpha_2)$ y $S(T_1, \alpha_1)$. Esta información es extratermodinámica pues aun cuando se obtuviese mediante los calores específicos, también requiere el conocimiento previo de S_0.

En resumen, la equivalencia entre los dos enunciados del principio de Nernst está basada en la hipótesis de que si existe un proceso isentrópico para $\Delta T \neq 0$ también existe para $\Delta T = 0$. Pero en ambos casos la existencia de dicho proceso sólo puede establecerse mediante información extratermodinámica. Por eso es que prevalece la duda entre los termodinámicos de elevar a la categoría de ley el principio de Nernst. En opinión del autor, este principio, aunque útil, sólo es una prescripción hasta ahora corroborada por el experimento, para determinar S_0.

PROBLEMAS

17.1. Con base en la ecuación

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

demostrar que

a) Si $\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V$ es finito, $\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = 0$ y, por lo tanto

$$\lim_{T \to 0} \Delta C_V = 0.$$

b) ¿Qué requisito adicional habrá que imponer a ΔF si es válida la ecuación $\lim_{T \to 0} \Delta S = 0$?

17.2. Demostrar la ecuación (10.15) utilizando la condición lím $S \neq \infty$ y las ecuaciones de Gibbs- Helmholtz (9.37) y (9.39).
(*Indicación.* Úsese la expresión para S en función de G y H.)

17.3. Con la ayuda del principio de Nernst, mostrar que las funciones $I(V)$ y $L(p)$ que aparecen en las ecuaciones (9.40) son iguales a cero

17.4. De acuerdo con el principio de Nernst, ¿cómo debe ser la pendiente de la curva de sublimación en el cero absoluto?

17.5. En 1904 Van't Hoff afirmó que la dependencia de la energía interna U con la temperatura es

$$U = U_0 + aT$$

donde a es una constante. ¿Esta hipótesis es compatible con el principio de Nernst y con la ecuación (17.2)?

17.6. Si para un sólido

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots$$

probar que el cero es inalcanzable si $a_0 = 0$. ¿Es consistente este resultado con el del problema 4 del capítulo 10?

17.7. Dar una razón que demuestre que la ecuación de Van der Waals no puede extenderse a la región de bajas temperaturas.

Índice analítico

La publicación de esta obra la realizó
Editorial Trillas, S. A. de C. V.

División Administrativa, Av. Río Churubusco 385,
Col. Gral. Pedro María Anaya, C. P. 03340, México, Ciudad de México
Tel. 56884233, FAX 56041364

División Logística, Calzada de la Viga 1132, C. P. 09439
México, Ciudad de México, Tel. 56330995, FAX 56330870

Esta obra se imprimió
el 7 de enero de 2019, en los talleres de
Arte en Diseño y Diagramación Digital, S. A. de C. V.

B 90 ISS

Obra del mismo autor

PROBLEMARIO DE TERMODINÁMICA CLÁSICA

Leopoldo García-Colín Scherer
Luis Ponce Ramírez

El Problemario de termodinámica clásica completa la obra Introducción a la termodinámica clásica. En él se presentan las aplicaciones de los principios generales en la termodinámica. El Problemario contiene problemas indicativos de la naturaleza misma de las aplicaciones, y pretende enseñar al lector a distinguir entre un principio y una aplicación. El estudiante interesado en aplicaciones específicas a problemas de termodinámica, propiedades coligativas de la materia, eficiencia de máquinas térmicas, etcétera, encontrará en este texto una valiosa guía para aplicar los principios de la termodinámica.

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA CLÁSICA

Leopoldo García-Colín Scherer

La presente edición, actualizada en materia de termodinámica, conserva en su mayoría el contenido de los primeros capítulos, aunque introduce temas y conceptos novedosos. Algunos capítulos se han enriquecido con nuevas secciones, y otros se han reescrito y actualizado totalmente; asimismo, se ha agregado información sobre sistemas abiertos, estabilidad en sistemas termodinámicos y aplicaciones a sistemas químicos.

Contenido

Sección I. Principios de termodinámica clásica

Generalidades • Ley cero de la termodinámica, ecuación de estado y temperatura • Ecuación de estado • El concepto de trabajo en termodinámica • El concepto de energía y la primera ley de la termodinámica • Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica
Segunda ley de la termodinámica • Ecuaciones de Gibbs-Duhem y TdS
Potenciales termodinámicos. Relaciones de Maxwell. Método gráfico

Sección II. Aplicaciones de la termodinámica

Gases imperfectos. Sustancias puras • Sistemas magnéticos
Termodinámica de la radiación del cuerpo negro
Las leyes de la termodinámica para sistemas abiertos • Transiciones de fase y puntos críticos • Estabilidad de sistemas termodinámicos
Aplicaciones a la termodinámica química
Tercera ley de la termodinámica o principio de Nernst




ISBN 978-968-24-3881-3